

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Síntese solvotermal de análogos ao Azul da Prússia em anilina para aplicação
em supercapacitores híbridos de íons-Na**

Iury Duarte Ferreira
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

IURY DUARTE FERREIRA

Síntese solvotermal de análogos ao Azul da Prússia em anilina para aplicação em supercapacitores híbridos de íons-Na

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Garbas A. dos S. Junior

Coorientador: Paulo F. Ribeiro Ortega

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F383s
2025
Ferreira, Iury Duarte, 1999-
Síntese solvotermal de análogos ao azul da prússia em
anilina para aplicação em supercapacitores híbridos de íons-Na /
Iury Duarte Ferreira. – Viçosa, MG, 2025.
1 dissertação eletrônica (126 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Garbas Anacleto dos Santos Junior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2025.

Referências bibliográficas: f. 103-122.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.277>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Azul da prússia - Síntese. 2. Supercapacitores. 3. Energia
- Armazenamento. I. Santos Junior, Garbas Anacleto dos, 1988-
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 546.621

IURY DUARTE FERREIRA

Síntese solvotermal de análogos ao Azul da Prússia em anilina para aplicação em supercapacitores híbridos de íons-Na

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 27 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

Iury Duarte Ferreira
Autor

Garbas Anacleto dos Santos Junior
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 09/05/2025 às 19:00:34 e pelo orientador em 16/05/2025 às 10:15:00. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **PC2R.FQ65.ZKAK** e clique no botão 'Validar documento'.

A minha família e todos que estiveram presentes durante essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A trajetória até aqui foi longa e repleta de trabalho duro. Nesse percurso, tive a felicidade de contar com o apoio de muitas pessoas importantes, que tornaram a caminhada mais leve e significativa.

Agradeço primeiramente a Deus, que me concedeu força, persistência e sabedoria para enfrentar todos os desafios, sustentando-me em cada momento desta jornada. Aos meus orientadores, Prof. Garbas Anacleto dos Santos Junior e Prof. Paulo Fernando Ribeiro Ortega, expresso minha eterna gratidão pelo suporte inestimável e pelo aprendizado dedicado. Vocês foram verdadeiros mestres, não apenas no sentido acadêmico, mas também como exemplos de orientação, aprendizado e inspiração. Cada conselho e conversa sincera contribuiu imensamente para minha evolução e para a construção do meu caminho. Sou especialmente grato pelo incrível trabalho que realizamos juntos.

Aos meus colegas de grupo, GEDAE, deixo meu sincero agradecimento pelas trocas de experiência, pelo convívio enriquecedor e pela ajuda sempre que necessária. A convivência nesses anos foi de extrema importância; cada gargalhada e momento de conversa tornou a jornada mais leve, divertida e proveitosa. Um agradecimento especial ao Mestre Gabriel Tonon, que esteve comigo desde o início, pela troca de conhecimento e pela parceria constante. À minha amiga e parceira de grupo Nathany, obrigado por cada ajuda e por estar sempre presente nos momentos em que precisei de distração e de boas conversas.

À minha família, minha mãe, Eunice de Souza Duarte Ferreira, minha irmã, Stéfanny Duarte Ferreira, meu irmão Cauã Duarte Ferreira, sou profundamente grato por sempre me apoiarem, motivarem e acreditarem em mim. Em especial, dedico minha trajetória ao meu pai, Roberto Carlos Lourenço Ferreira, que, mesmo em memória, continua sendo minha fonte de força e inspiração para seguir e evoluir.

Aos amigos que fiz em Viçosa e à minha república, que se tornou meu novo lar, agradeço por cada troca. Vocês são a minha família do coração. Aos amigos que ficaram na minha cidade natal, que mesmo de longe sempre estiveram torcendo por mim, sou imensamente grato pelos momentos que compartilhamos e que serviram para recarregar minhas energias.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho

Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À Universidade Federal de Viçosa, a mais linda do Brasil, agradeço pela oportunidade de cursar a pós-graduação. Ao Departamento de Química – UFV, meu reconhecimento e carinho, em especial à Marisa, que, com sua gentileza e afeto, tornou-se uma segunda mãe durante esses anos, sempre iluminando meus dias com um “bom dia”. Ao Departamento de Física – UFV, minha gratidão ao professor Luciano Guimarães, ao professor Eduardo Nery Duarte e ao professor Renê Chagas.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para essa conquista. Sem vocês, esta jornada não teria sido possível.

“Não sabendo que era impossível, foi lá e fez”.
(Jean Cocteau)

RESUMO

FERREIRA, Iury Duarte, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Síntese solvotermal de análogos ao Azul da Prússia em anilina para aplicação em supercapacitores híbridos de íons-Na.** Orientador: Garbas Anacleto dos Santos Junior. Coorientador: Paulo Fernando Ribeiro Ortega.

FERREIRA, Iury Duarte, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Síntese Solvotermal de Análogos ao Azul da Prússia em Anilina para Aplicação em Supercapacitores Híbridos de Íons-Na.** Orientador: Garbas Anacleto dos Santos Junior. Coorientador: Paulo Fernando Ribeiro Ortega.

A crescente demanda por fontes de energia limpa e renovável tem impulsionado o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento eletroquímico, como os supercapacitores híbridos de íons sódio (SCHs de íons-Na). Esses dispositivos combinam as características dos supercapacitores e das baterias, utilizando materiais com propriedades faradaicas e capacitivas. Nesse contexto, os análogos ao Azul da Prússia de manganês (MnHCF) emergem como materiais ativos promissores devido à sua estrutura tridimensional favorável ao armazenamento e transporte de íons. Este estudo teve como objetivo a síntese e caracterização de MnHCFs pelo método solvotermal, utilizando anilina com solvente e sua comparação com o sistema hidrotérmico. As propriedades estruturais e morfológicas foram analisadas por difratometria de Raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG). As propriedades eletroquímicas foram investigadas por voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática. Os difratogramas indicaram que os MnHCFs sintetizados em anilina apresentaram estrutura monoclinica, similar a obtida em meio aquoso. Os resultados de FTIR e Raman mostraram que os materiais obtidos por meio solvotermal e hidrotérmico não apresentaram diferenças significativas, indicando que foi possível obter o material desejado por uma nova metodologia sintética. A MEV-FEG revelou diferenças significativas na morfologia dos materiais, com morfologia cúbica para a síntese hidrotérmica e uma morfologia menos uniforme e de superfície rugosa para síntese em anilina. Os testes eletroquímicos mostraram que a expansão da célula unitária dos materiais sintetizados em anilina e sua morfologia, possivelmente, de maior área, pode melhorar o desempenho dos SCHs, uma vez que facilita o transporte iônico. Os materiais Mn120_Anilina e Mn150_Anilina apresentaram capacidade específica de 20,20 mAh g⁻¹ e 25,31 mAh g⁻¹, respectivamente (1,00 A g⁻¹), sendo bastante superiores

para aqueles obtidos por meio hidrotermal (6,48 mAh g⁻¹ para Mn120_Água e 8,50 mAh g⁻¹ para Mn150_Água). A análise de ciclagem do Mn150_Anilina mostrou uma retenção de capacidade de 72,68% após 10000 ciclos, destacando sua eficiência. Deste modo, foi possível concluir que a síntese solvotermal com anilina mostrou-se eficaz para a produção de MnHCF levando a uma melhora significativa no desempenho eletroquímico dos materiais, comparado ao método hidrotermal, tornando-o um método novo e promissor para obtenção de MnHCF com propriedades eletroquímicas destacáveis, principalmente em relação a capacidade específica, *rate capability* e ciclagem e permitindo sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia de íons-Na.

Palavras-chave: supercapacitores híbridos; azul da prússia; MnHCF; armazenamento de energia; síntese solvotermal

ABSTRACT

FERREIRA, Iury Duarte, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. Solvothermal synthesis of Prussian Blue analogues in aniline for application in Na-ion hybrid supercapacitors
. Adviser: Garbas Anacleto dos Santos Junior. Co-adviser: Paulo Fernando Ribeiro Ortega.

FERREIRA, Iury Duarte, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **Solvothermal Synthesis of Prussian Blue Analogues in Aniline for Application in Na-ion Hybrid Supercapacitors.** Adviser: Garbas Anacleto dos Santos Junior. Co-advisers: Paulo Fernando Ribeiro Ortega.

The increasing demand for clean and renewable energy sources has driven the development of electrochemical storage devices, such as sodium-ion hybrid supercapacitors (Na-ion SCHs). These devices combine the characteristics of supercapacitors and batteries, using materials with faradaic and capacitive properties. In this context, manganese Prussian blue (MnHCF) analogues emerge as promising active materials due to their three-dimensional structure favorable for ion storage and transport. This study aimed to synthesize and characterize MnHCFs by the solvothermal method, using aniline as a solvent, and compare them with the hydrothermal system. The structural and morphological properties were analyzed by X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and high-resolution scanning electron microscopy (FEG-SEM). The electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge. The diffractograms indicated that the MnHCFs synthesized in aniline presented a monoclinic structure, similar to that obtained in aqueous medium. The FTIR and Raman results showed that the materials obtained by solvothermal and hydrothermal means did not present significant differences, indicating that it was possible to obtain the desired material by a new synthetic methodology. The SEM-FEG revealed significant differences in the morphology of the materials, with cubic morphology for the hydrothermal synthesis and a less uniform morphology with a rough surface for the synthesis in aniline. The electrochemical tests showed that the expansion of the unit cell of the materials synthesized in aniline and their morphology, possibly of larger area, can improve the performance of the SCHs, since it facilitates the ionic transport. The materials Mn120_Aniline and Mn150_Aniline presented specific capacities of 20.20 mAh g⁻¹ and 25.31 mAh g⁻¹, respectively (1.00 A g⁻¹), being much higher than those obtained by hydrothermal means (6.48 mAh g⁻¹ for Mn120_Water and 8.50 mAh g⁻¹ for Mn150_Water). The cycling analysis of

Mn150_Aniline showed a capacity retention of 72.68% after 10000 cycles, highlighting its efficiency. Thus, it was possible to conclude that the solvothermal synthesis with aniline proved to be effective for the production of MnHCF, leading to a significant improvement in the electrochemical performance of the materials, compared to the hydrothermal method, making it a new and promising method for obtaining MnHCF with remarkable electrochemical properties, mainly in relation to specific capacity, rate capability and cycling, and allowing its application in Na-ion energy storage devices.

Keywords: hybrid supercapacitors; prussian blue; MnHCF; energy storage; solvothermal synthesis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Diagrama de Ragone para supercapacitores, baterias e célula a combustível.....	25
Figura 3.2: Esquema simplificado de um SC.....	27
Figura 3.3: Célula a Combustível esquematicamente simplificada.	28
Figura 3.4: Exemplificação esquemática de uma bateria de íons-Li.....	28
Figura 3.5: Ilustração do funcionamento de uma bateria de íon sódio.	30
Figura 3.6: Diagrama Esquemático Representando um Mecanismo de EDLC (a); Resposta Eletroquímica Voltametria Cíclica (b) e Carga e Descarga Galvanostática (c).	33
Figura 3.7: Diagrama Esquemático Representando um Mecanismo de PC (c, d); Resposta Eletroquímica CV (a, e) e GCD (b, f).....	34
Figura 3.8: Esquema fundamental da configuração de um SCHs de íons-Na.	36
Figura 3.9: Estrutura (a) óxido de metal de transição, (b) fosfato, (c) poliânions e (d) análogo ao Azul da Prússia.	38
Figura 3.10: Estrutura (a) cúbica, (b) monoclínica e (c) romboédrica dos PBAs.	42
Figura 3.11: Métodos de Sínteses de PBAs.	44
Figura 3.12: Ilustração da estrutura cristalina de um PBA com vacâncias e água cristalina. .	46
Figura 4.1: Esquema do preparo dos MnHCF.....	48
Figura 4.2: Esquema medidas eletroquímicas.....	50
Figura 5.1: (a) Difratogramas dos materiais Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água e Mn120_Água, (b) ampliação dos difratogramas na região de 15 a 40.....	52
Figura 5.2: Estrutura PVP (a), Triton x-100 (b) e Tween 80 (c).....	55
Figura 5.3: (a) Difratogramas dos materiais Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina, (b) ampliação dos difratogramas na região de 15 a 40	56

Figura 5.4: Espectros FTIR (a) Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água, Mn120_Água e (b) Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina.....	57
Figura 5.5: Espectros Raman (a) Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água, Mn120_Água e (b) Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina.....	60
Figura 5.6: Imagens de MEV (a) e (b) Mn120_Água; (c) e (d) Mn150_Água; (e) e (f) Mn120_Anilina e (g) e (h) Mn150_Anilina.	64
Figura 5.7: Imagens de MEV (a) e (b) Mn150_Anilina; (c) e (d) Mn150_PVP_Anilina; (e) e (f) Mn150_Tween_Anilina e (g) e (h) Mn150_Triton_Anilina.	67
Figura 5.8: Imagens FEG Mn120_Água (a-c); Mn150_Água (d-f); Mn120_Anilina (g-i) e Mn150_Anilina (j-l).	70
Figura 5.9: Imagens FEG Mn150_Anilina (a-c); Mn150_Tween_Anilina (d-f); Mn150_Triton_Anilina (g-i) e Mn150_PVP_Anilina (j-l).....	73
Figura 5.10: Espectros EDS (a) Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água, Mn120_Água e (b) Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina.....	75
Figura 5.11: Curvas (a) e (c) termogravimétrica e (b) e (d) primeira derivada da termogravimetria (curva DTG).....	77
Figura 5.12: Voltamogramas (a) Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, (b) Mn150_Anilina, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina.....	81
Figura 5.13: Voltamogramas cíclicos para os materiais sintetizados (a) Mn150_Anilina, (b) Mn120_Anilina, (c) Mn120_Água, (d) Mn150_Água, (e) Mn150_PVP_Anilina, (f) Mn150_Triton_Anilina e (g) Mn150_Tween_Anilina.....	84
Figura 5.14: (a,b) Curvas de carga e descarga dos materiais avaliados na densidade de corrente de 1,00 A g ⁻¹ ; (c,d) Curva de descarga na densidade de 1 A g ⁻¹	86

Figura 5.15: Curva de carga e descarga para os materiais (a) Mn150_Anilina, (b) Mn120_Anilina, (c) Mn120_Água, (d) Mn150_Água, (e) Mn150_PVP_Anilina, (f) Mn150_Triton_Anilina e (g) Mn150_Tween_Anilina..... 89

Figura 5.16: Capacitância específica para os materiais (a) Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, (b) Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_Tween_Anilina e Mn150_Anilina. 92

Figura 5.17: Diagrama de Ragone para os materiais (a) Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, (b) Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_Tween_Anilina e Mn150_Anilina. 95

Figura 5.18: Estabilidade cíclica do material Mn150_Anilina. 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Porcentagem relativa de sódio (Na), manganês (Mn) e ferro (Fe) nas amostras.	76
Tabela 5.2: Dados TGA Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina, Mn150_Anilina, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina.....	80
Tabela 5.3: Comparação das capacidades específicas dos materiais em diferentes densidades de corrente.	91
Tabela 5.4: Comparação de Retenção de Capacitância e Ciclos de Estabilidade de Diferentes Materiais Eletroquímicos.....	99

LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

@ – arroba

μm – micrômetro

3D – Tridimensional

AM (*Alkali-metal*) – Íon Metálico Alcalino

An – Anilina

ATR – Reflexão Total Atenuada

CA – Carvão Ativado

CC – Tecido de Carbono

CCE – Centro de Ciências Exatas

CDG (GDC – *Galvanostatic Charge Discharge*) – Carga e Descarga Galvanostática

CE (*Counter Electrode*) – Contraeletrodo

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

D_{4h} – Tetragonal

DEC (*Diethylene Carbonate*) – Carbonato de Dietileno

DRX – Difração de Raios X

DTG (dm/dT) – Derivada da Termogravimetria

EC (*Ethylene Carbonate*) – Carbonato de Etileno

E_d – Densidade de Energia

EDLC (*Electric Double Layer Capacitor*) – Capacitores Elétricos de Dupla Camada

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

EG – Etilenoglicol

E_p – Densidade de Potência

FEC (*Fluorinated Ethylene Carbonate*) – Carbonato de Etileno Fluorado

Fe^{LS} – Fe de baixo spin

FTIR – Espectroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier

ICP-MS – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas

Íons-Na – Íons Sódio

J – Densidade de Corrente

JT – Distorção Jahn-Teller

kWh – Quilowatt-hora

LIBs (*Lithium-Ion Batteries*) – Baterias de Íons Lítio

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) – Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-FEG (FEG – *Field-Emission-Gun*) – Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

MnHCF – Análogos ao Azul da Prússia de Manganês

MnHCF – Hexacianoferrato de Manganês e Sódio

Mn^{HS} – Mn de alto spin

MOF (*Metal Organic Framework*) – Estrutura Metal-Orgânica

MWh – Megawatt-hora

NaFeHCF – Hexacianoferrato de Ferro e Sódio

NaHCF – Hexacianoferrato de Sódio

NaMnHCF – Hexacianoferrato de Manganês e Sódio

NiHCF – Hexacianoferrato de Níquel e Sódio

nm – nanômetro

NMP – N-metil-2-pirrolidona

O_h – Octaédrico

PANi – Polianilina

PB (*Prussian Blue*) – Azul da Prússia

PBAs (*Prussian Blue Analogues*) – Análogos ao Azul da Prússia

PC (*Propylene Carbonate*) – Carbonato de Propileno

PCs – Pseudocapacitores

PIBs (*Potassium-Ion Batteries*) – Baterias de íons-K

PVDF – Fluoreto de Polivinilideno

PVP – Polivinilpirrolidona

RE (*Reference Electrode*) – Eletrodo de Referência

rGO (*reduced Graphene Oxide*) – Óxido de Grafeno Reduzido

SCH – Supercapacitor Híbrido

SCs – Supercapacitores

SIBs (*Sodium-Ion Batteries*) – Baterias de íons-Na

TGA – Análise Termogravimétrica

TM (*Transition-metal*) – Íon Metálico de Transição

Triton x-100 – Triton

Tween 80 – Tween

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UFV – Universidade Federal de Viçosa

VC (CV – *Cyclic Voltammetry*) – Voltametria Cíclica

WE (*Working Electrode*) – Eletrodo de Trabalho

Wh – Watt-hora

XPS – Espectrômetro de Fotoelétrons Excitados por Raios X

α – Alpha

γ – Gamma

ε – Eficiência Coulômbica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
2.	OBJETIVOS	24
2.1.	Objetivo Geral	24
2.2.	Objetivos Específicos	24
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	24
3.1.	Dispositivos Eletroquímicos de Armazenamento de Energia.....	24
3.1.1.	Baterias de Íons-Na	29
3.1.2.	Supercapacitores.....	31
3.1.2.1.	Capacitores Elétricos de Dupla Camada (EDLC).....	32
3.1.2.2.	Pseudocapacitores.....	34
3.1.2.3.	Supercapacitores Híbridos de Íons-Na.....	35
3.1.2.4.	Materiais Aplicados como Eletrodos em SCHs de Na	37
3.1.2.5.	Análogos ao Azul da Prússia	39
3.1.2.5.1.	Análogos ao Azul da Prússia de Na.....	41
3.1.3.	Metodologias de Síntese	43
4.	METODOLOGIA.....	47
4.1.	Síntese Do Material MnHCF	47
4.2.	Caracterização dos Materiais Sintetizados	48
4.3.	Caracterização Eletroquímica.....	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1.	Difratometria de Raio X (DRX)	50
5.2.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	56
5.3.	Espectroscopia Raman	59
5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
5.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG).....	69

5.6. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	75
5.7. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)	76
5.8. Voltametria Cíclica	80
5.9. Carga e Descarga Galvanostática	85
5.10. Ciclagem	97
6. CONCLUSÕES	100
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	102
REFERÊNCIAS	103
APÊNDICE A	123
APÊNDICE B	124
APÊNDICE C	125
APÊNDICE D	126

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética nos últimos anos tem sido amplamente debatido como um problema global. Nesse contexto, algumas mudanças nas fontes de energia atualmente utilizadas têm sido propostas na busca por soluções, já que muitas das quais são emissoras de gases poluentes e recursos finitos. A atenção tem se voltado para alternativas baseadas em fontes de energia limpa e renovável. Entre as estratégias para viabilizar essa transição, o armazenamento de energia eletroquímico destaca-se como a abordagem mais conhecida para armazenar e utilizar essa energia posteriormente, permitindo o armazenamento em diferentes escalas, desde Wh até MWh. Dentre os dispositivos conhecidos, destacam-se as células a combustível, baterias e supercapacitores. Enquanto as células a combustível e baterias armazenam energia por meio de processos de oxirredução, os supercapacitores, por sua vez, utilizam processos eletrostáticos para armazenar energia, baseando-se na formação da dupla camada elétrica (DAS *et al.* , 2023; DONG *et al.* , 2023a; LIU *et al.* , 2023; NAMSHEER; ROUT, 2021).

Na área de armazenamento de energia eletroquímica, os supercapacitores (SCs) destacam-se por sua alta densidade de potência e longa vida útil em comparação com baterias e células a combustível. Ao integrar mecanismos de intercalação, típicos das baterias, com o mecanismo de dupla camada elétrica, é possível projetar um dispositivo híbrido, conhecido como supercapacitor híbrido (SCH). Esse dispositivo combina as vantagens de um eletrodo tipo bateria, como os usados em baterias de íons sódio (íons-Na), com um eletrodo capacitivo. Essa abordagem resulta em valores de densidade de energia e de potência intermediários entre os encontrados para os SCs e para as baterias, além de proporcionar uma vida útil satisfatória. Dentro desse contexto, os supercapacitores híbridos de íons sódio (íon-Na) têm ganhado destaque. Neles, o eletrodo faradaico apresenta um mecanismo de armazenamento de energia semelhante ao das baterias de íons lítio (LIBs), mas com o benefício de utilizar matérias-primas mais baratas e abundantes (HAN *et al.* , 2021; MIAO *et al.* , 2023; REN *et al.* , 2022).

O desempenho de SCHs, bem como os materiais utilizados em sua construção, tem sido amplamente investigado em estudos (QIU *et al.* , 2022; YI *et al.* , 2021). Entre os materiais com propriedades faradaicas, destacam-se os óxidos de metais de transição, fosfatos, poliânions e os análogos ao Azul da Prússia (PBAs), que são os mais comumente empregados na fabricação desses dispositivos. Dentre esses, os PBAs têm recebido maior atenção devido à sua estrutura cristalina tridimensional (3D), que facilita os processos de inserção e extração de diferentes

íons como Li^+ , Na^+ , K^+ , e outros íons metálicos, durante os ciclos de carga e descarga (QIU *et al.*, 2022; YI *et al.*, 2021).

Os PBAs podem apresentar capacidade específica teórica de aproximadamente 170 mAh g^{-1} , além de uma considerável estabilidade cíclica. Essas características tornam os PBAs de íons-Na materiais promissores para aplicação como material ativo em eletrodos de SCHs de íon-Na. Sua viabilidade é reforçada pelo baixo custo e abundância de seus precursores, processos redox reversíveis e facilidade de síntese (DAI *et al.*, 2023; PENG *et al.*, 2022; REHMAN *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2024). A síntese de PBAs pode ser realizada por diferentes métodos, incluindo co-precipitação (DAI *et al.*, 2023), eletrodeposição (SONG *et al.*, 2020) e métodos hidrotermal ou solvotermal (CAMACHO *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2022b). Dentre esses, os métodos hidrotermal e solvotermal têm se destacado como os mais importantes para a obtenção de PBAs com propriedades otimizadas.

Os métodos solvotermal e hidrotermal diferenciam-se principalmente pelo tipo de solvente utilizado. No método solvotermal, emprega-se solventes não aquosos, como etanol, metanol, etilenoglicol etc., enquanto o método hidrotermal utiliza exclusivamente água como meio reacional. Entre esses dois métodos, o solvotermal demonstra maior eficiência na redução de defeitos estruturais, atribuída à menor concentração de água coordenada e o alto teor de sódio na estrutura dos materiais resultantes (CAMACHO *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2022b; XIAO *et al.*, 2024). Por outro lado, os PBAs formados por reações de co-precipitação, em sua maioria, são materiais com baixa cristalinidade. Isso ocorre porque a reação entre os íons de ferro livre e o complexo de hexacianoferrato é muito rápida, favorecendo elevadas quantidades de vacâncias e teor de água. Nesse processo, o precursor decompõe-se lentamente sob alta temperatura, produzindo íons de ferro livre que reagem com os íons de ferrocianeto não decomposto, reduzindo significativamente o número de vacâncias e quantidade de água coordenada. Esse método de síntese resulta em materiais com alta cristalinidade, proporcionando melhor capacidade eletroquímica e ciclabilidade em comparação aos materiais preparados pelo método de co-precipitação (NEALE; LIU; CAO, 2020).

Alguns fatores influenciam o desempenho eletroquímicos dos PBAs, como a presença de água coordenada em sua estrutura (TANG *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2020b), que se relacionam a presença de vacâncias de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, facilitando a coordenação de um maior número de moléculas de água. Além disso, a ligação Fe–CN–M torna-se instável devido à

distribuição aleatória das vagas de $\text{Fe}(\text{CN})_6$, comprometendo a integridade estrutural do material durante os ciclos de inserção e extração de íons (LIU *et al.* , 2024). Além disso, fatores como, morfologia, área superficial, estabilidade estrutural e metais que compõem a estrutura do PBA também influenciam seu desempenho eletroquímico (CATTERMULL; PASTA; GOODWIN, 2021; LI *et al.* , 2024, 2019; SHI *et al.* , 2024b).

Os materiais baseados em manganês, como os Análogos ao Azul da Prússia de Manganês (MnHCF) apresentam centros redox ativos, $\text{Mn}^{2+/3+}$ e $\text{Fe}^{2+/3+}$, favorecendo a inserção reversível de dois sódios na estrutura. O Mn^{2+} e o Fe^{2+} são coordenados a N e C no ligante CN, respectivamente, proporcionando uma estrutura 3D formada por canais iônicos espaçosos, trazendo vantagens na inserção e extração reversível e transporte de Na^+ nas reações eletroquímicas (LIU *et al.* , 2024; ZHOU *et al.* , 2021a). Para a realização da síntese de MnHCF pelo modo solvotermal são normalmente utilizados solventes como etanol, metanol, etilenoglicol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrila etc.

Alguns trabalhos reportam a síntese de compósitos de PBAs/PANi em soluções de água e anilina (An), com baixas concentrações de anilina (LUO *et al.* , 2021; XU *et al.* , 2023; ZHANG *et al.* , 2017). Porém, sabendo que a anilina é capaz de se coordenar com metais de transição, uma vez que, é considerada uma base de Schiff (AHUJA *et al.* , 1965; PERVAIZ *et al.* , 2024), seu uso como solvente se torna interessante no preparo de PBAs. A formação de complexos de coordenação com metais de transição durante a síntese de PBAs diminui a disponibilidade do metal no meio racional e diminui a velocidade de precipitação dos PBAs no meio. No caso do Mn^{2+} , pelo método direto, ou seja, aquecimento do haleto em anilina, já foi reportado a formação do complexo MnAn_2Cl_2 (AHUJA *et al.* , 1965). Assim, seria possível obter materiais com menos defeitos estruturais e melhor desempenho eletroquímico. Além disso, pelo ineditismo, a morfologia final do material obtido vale ser investigada. Apesar da toxicidade da anilina, essa poderá ser recuperada no final do processo através de destilação fracionada, sem geração de resíduos significativos.

Levando todo o exposto até aqui, este estudo propõe a síntese de análogos ao Azul da Prússia de Manganês por meio do método solvotermal, empregando anilina como solvente e diferentes surfactantes. O objetivo é analisar seu potencial para aplicação em SCHs de íons-Na. Serão investigadas as características estruturais e morfológicas dos materiais sintetizados, além de suas propriedades eletroquímicas. A viabilidade dos materiais como componentes ativos em

eletrodos de íon-Na em SCH será investigada, buscando otimizar o desempenho e a eficiência desses dispositivos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Síntese e caracterização de Análogos ao Azul da Prússia por meio solvotermal para possível aplicação em supercapacitores híbridos de íons-Na.

2.2. Objetivos Específicos

- i. Síntese de análogos ao Azul da Prússia de Mn pelo método solvotermal em meio de anilina.
- ii. Síntese de análogos ao Azul da Prússia de Mn pelo método solvotermal em meio de anilina utilizando diferentes surfactantes: polivinilpirrolidona (PVP), Triton x-100 e Tween 80.
- iii. Caracterização estrutural e morfológica dos materiais sintetizados.
- iv. Avaliação das propriedades eletroquímicas dos materiais sintetizados, utilizando métodos de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática.
- v. Verificação da viabilidade de aplicação dos materiais sintetizados como material ativo em eletrodos de supercapacitores de íons-Na.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Dispositivos Eletroquímicos de Armazenamento de Energia

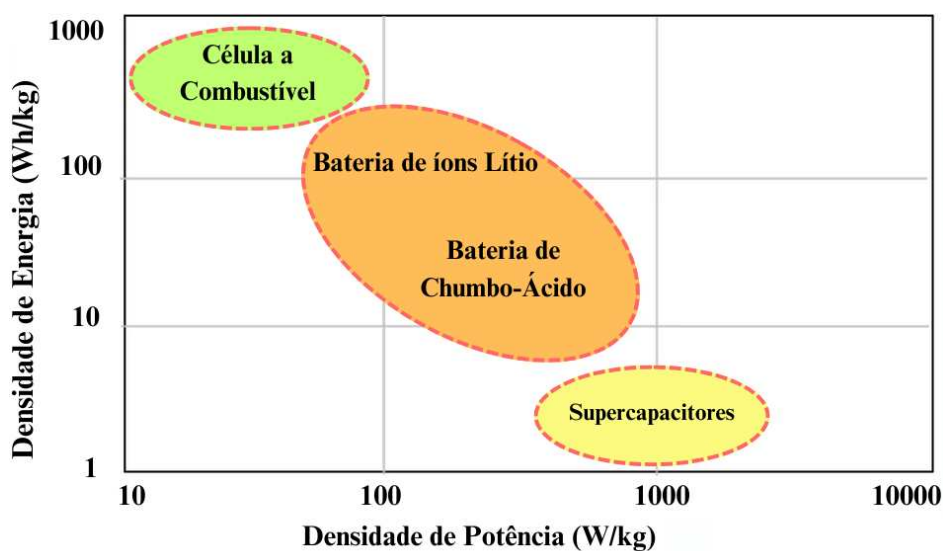
Atualmente com a conscientização ambiental e a segurança energética são motivados direcionamentos à sustentabilidade. Por conseguinte, a utilização de combustíveis fósseis em todo o mundo levantou preocupações a respeito da crise energética (CHEN *et al.* , 2021). Através do crescente aprimoramento dos sistemas de armazenamento de energia uma nova geração de eletrônicos pessoais, veículos elétricos/veículos híbridos e armazenamento estacionário surgiram (QU *et al.* , 2024).

Vários tipos de fontes de energia renovável e limpa são conhecidos, como a energia eólica e a energia solar, no entanto, a maioria dessas fontes de energia são intermitentes, o que continua sendo uma questão crítica para a operação estável da rede elétrica, com isso, os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia podem ser considerados a abordagem

mais apropriada para solucionar esses problemas (CHEN *et al.*, 2021; QU *et al.*, 2024). Dentre os diversos sistemas de armazenamento de energia, como energia mecânica, eletromagnética, volantes de inércia, ar comprimido, os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia se destacam por oferecerem maneiras eficientes e versáteis de converter energia elétrica em ou a partir de energia química (SHRESTHA; BAZYLAK, 2023).

Além da eficiência e da versatilidade dos dispositivos eletroquímicos, destacam-se a sua capacidade de armazenamento de energia em escalas de Quilowatt-hora (kWh), Megawatt-hora (MWh) e Watt-hora (Wh). Esses dispositivos são populares para o armazenamento de energia para uso posterior, existindo vários sistemas, incluindo as células a combustível, baterias e supercapacitores (SCs) (DAS *et al.*, 2023). Esses dispositivos possuem características importantes que os diferenciam como sua estabilidade cíclica, densidade de energia (E_d) e densidade de potência (E_p) que podem ser vistas no diagrama de Ragone, apresentado na **Figura 3.1**.

Figura 3.1: Diagrama de Ragone para supercapacitores, baterias e célula a combustível.



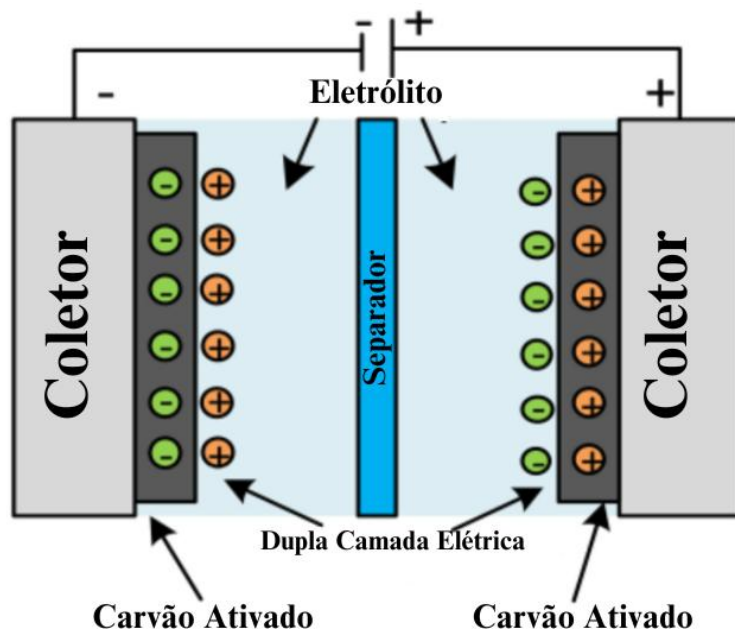
Fonte: Adaptada (AZIZ *et al.*, 2023).

Com o diagrama de Ragone é possível comparar densidade de potência *versus* densidade de energia entre os diferentes sistemas de armazenamento de energia. Cada sistema exposto apresenta uma região dominante no diagrama que é determinada pela densidade de energia e potência. Enquanto as células a combustível e as baterias possuem alta densidade de energia, a sua vida útil e densidade de potência são limitadas. Os SCs possuem baixa densidade de energia e alta densidade de potência, ao serem comparados com as baterias e células a combustível, o

que proporciona uma capacidade de carga e descarga de energia até mesmo em segundos e ciclo de vida útil longo (DAS *et al.* , 2023; DONG *et al.* , 2023a). Os dispositivos de armazenamento citados podem ser diferenciados através dos mecanismos que utilizam para o armazenamento de energia. As baterias e células a combustível são dispositivos capazes de armazenar energia através de reações químicas, reações de oxirredução, por outro lado, nos SCs o processo de armazenamento de energia é dado por processos eletrostáticos, processos rápidos, superficiais e reversíveis, levando ao maior valor de densidade de potência, comparados as baterias e células a combustível (DING; CAI; WEN, 2021).

Os SCs, **Figura 3.2**, possuem melhor densidade de potência, maior estabilidade cíclica e melhor cinética de carga e descarga quando comparados com os mecanismos das baterias, no entanto, são limitados em densidade de energia. Os SCs podem ainda classificar-se através do tipo de mecanismo de armazenamento de energia, sendo eles: supercapacitores, pseudocapacitores e híbridos. Em geral, os supercapacitores ou capacitores eletroquímicos (*Electric double layer capacitor, EDLC*) são dispositivos capazes de acumular carga na interface eletrodo/eletrólito acarretando a formação da dupla camada elétrica, responsável pela capacitância. Os pseudocapacitores são caracterizados pelas suas reações de oxirredução que ocorrem na superfície do material, ocorrendo de maneira rápida e reversível. Já, os supercapacitores híbridos (SCHs) são a combinação dos eletrodos com diferentes mecanismos de armazenamento de energia, como o capacitivo e pseudocapacitivo ou farádico (DAS *et al.* , 2023; LIU *et al.* , 2023; NAMSHEER; ROUT, 2021).

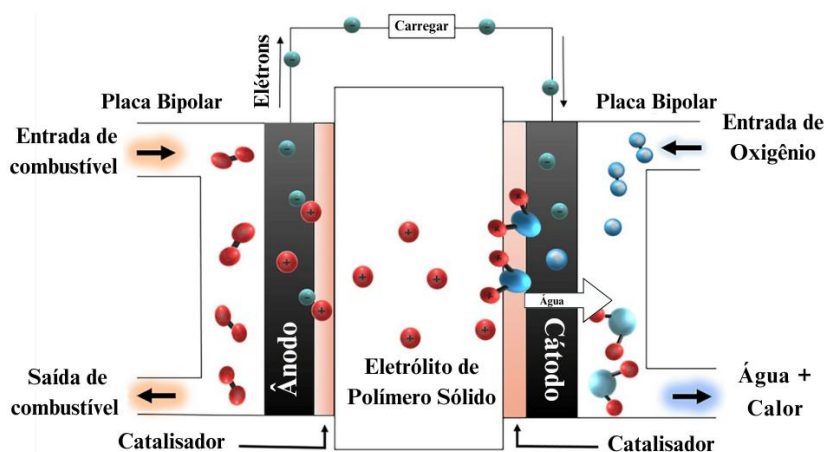
Figura 3.2: Esquema simplificado de um SC.



Fonte: Adaptado (ŞAHIN; BLAABJERG; SANGWONGWANICH, 2022) .

As células a combustível, **Figura 3.3**, são dispositivos capazes de converter energia química de uma reação direta em energia elétrica, em sua maioria utilizam como combustível o hidrogênio (H_2) e como comburente o oxigênio (O_2), tendo como subprodutos a água e calor (PRAMUANJAROENKIJ; KAKAÇ, 2023). Nesses dispositivos, o sistema de eletrodos funciona de maneira diferente em comparação aos SCs e as baterias, atuando como local em que as reações acontecem. Essa funcionalidade atribuída as células a combustível fazem com que sejam consideradas um sistema aberto, isso permite uma contínua produção de eletricidade enquanto houver suprimento de combustível e oxidante. Algumas limitações podem ser encontradas nesses dispositivos, incluindo sua vida útil curta, sua menor durabilidade ao ser comparada com os SCs e baterias e o alto custo de catalisadores empregados no sistema (DAS *et al.*, 2023; PRAMUANJAROENKIJ; KAKAÇ, 2023).

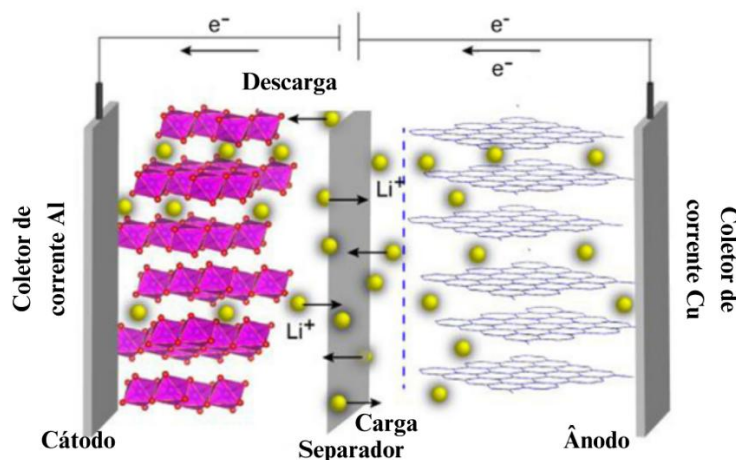
Figura 3.3: Célula a Combustível esquematicamente simplificada.



Fonte: Adaptado (SILAA *et al.* , 2020).

Por último, as baterias, **Figura 3.4**, são dispositivos eletroquímicos, nos quais, também são capazes de converter energia química, através das reações de oxirredução, processos faradaicos, diretamente em energia elétrica, assim como nas células a combustível. Esses dispositivos contêm dois eletrodos em contato com um eletrólito condutor de íons (VLADIMIR S. BAGOTSKY; ALEXANDER M. SKUNDIN; YURIJ M. VOLFKOVICH, 2015). Os eletrodos são constituídos por material condutor, sobre as quais tem-se a deposição do material ativo, em forma de composto, sendo o que as diferenciam das células a combustível. Diferentemente das células a combustível as baterias são consideradas sistemas fechados (BAGOTSKY; SKUNDIN; VOLFKOVICH, 2015).

Figura 3.4: Exemplificação esquemática de uma bateria de íons-Li.



Fonte: Adaptado (SHARMA; GHATAK; DATTA, 2020).

Sob essa visão, os dispositivos de armazenamento de energia têm exercido papel importante ao serem aplicados em diversos dispositivos, indo desde os dispositivos eletrônicos portáteis até grandes sistemas de larga escala para a rede elétrica (ZHANG *et al.* , 2022a; ZHAO *et al.* , 2020a). De todos os dispositivos eletroquímicos desenvolvidos, as baterias de íon-Li (*lithium-ion batteries* – LIBs) são atualmente os mais utilizados e comercializados, possuindo vantagens como alta densidade de energia e vida útil longa. A formação desse tipo de dispositivo é composta por dois eletrodos, um positivo (cátodo) e um negativo (ânodo) e o funcionamento se baseia nas reações de oxirredução que ocorrem através da inserção e extração de Li^+ durante os processos de carga e descarga do dispositivo.

Mesmo com todas as vantagens das LIBs, ainda existem limitações a serem enfrentadas, como a disponibilidade de lítio como matéria prima, o custo na produção de LIBs que vem crescendo e a futura escassez na Terra de recursos de lítio, que tornarão fatores limitantes para a vasta aplicabilidade destes sistemas (JIANG *et al.* , 2023; KHAN *et al.* , 2023). Tomando essa perspectiva como foco, alternativas vem sendo buscadas e baseadas em materiais constituídos de elementos que possuem reservas abundantes e, conseqüentemente, com baixo custo, como as baterias de íons-Na (*sodium-ion batteries* – SIBs) e as baterias de íons-K (*potassium-ion batteries* – PIBs) (LIU *et al.* , 2021; SILAA *et al.* , 2020; YIN *et al.* , 2021). Além desses íons, é possível ter como alternativas os íons de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} . Apesar de todos os novos sistemas que vem sendo desenvolvidos, as SIBs se destacam, principalmente por apresentarem semelhanças com as LIBs, comparada aos demais sistemas.

3.1.1. Baterias de Íons-Na

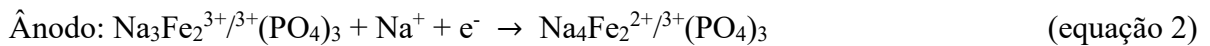
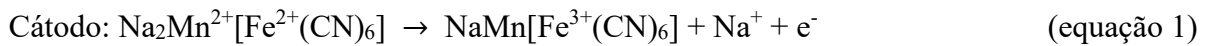
A revolução tecnológica do armazenamento de energia acarretou diversas mudanças no estilo de vida da sociedade em diferentes aspectos, ao alimentar eletrônicos inteligentes, veículos híbridos, aplicações de rede, etc. A busca por alta densidade de energia é uma das principais finalidades dos sistemas avançados de armazenamento de energia, juntamente com a busca por novos dispositivos de armazenamento que sejam inteligentes, energeticamente eficientes e funcionais.

As LIBs armazenam/liberam energia por meio do transporte de Li^+ entre o cátodo e o ânodo, ocorrendo na presença de um meio ionicamente condutor, em outras palavras, um eletrólito. Devido à baixa massa molar ($6,9 \text{ g mol}^{-1}$) de Li e aos pequenos raios iônicos de Li^+ ($0,76 \text{ \AA}$), as LIBs apresentam alta densidade de energia. Essa característica as posiciona favoravelmente no gráfico de Ragone entre vários sistemas de armazenamento de energia.

Porém, outros sistemas de armazenamento de energia encontram as mesmas vantagens (CHEN *et al.*, 2023).

Similares as LIBs, as SIBs trazem a promessa revolucionária com melhorias na área da tecnologia e armazenamento de baixo custo. Assim como as LIBs, elas são compostas por um cátodo e um ânodo, onde o coletor de corrente anódica, por exemplo, pode ser de alumínio, com um eletrólito condutor de Na^+ , como NaClO_4 , NaNO_3 , NaCl e Na_2SO_4 , com uma membrana separadora. O mecanismo, visto na **Figura 3.5**, é baseado na difusão de Na^+ entre o cátodo, como por exemplo $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, e o ânodo, como por exemplo $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, com o balanço de carga durante os processos de oxirredução e inserção/extração de Na^+ que ocorrem simultaneamente nos eletrodos durante os processos de carga (equação 1 e 2) e descarga (equação 3 e 4) do dispositivo (CHEN *et al.*, 2023; TAPIA-RUIZ *et al.*, 2021).

Reação dos eletrodos na carga:



Reação dos eletrodos na descarga:

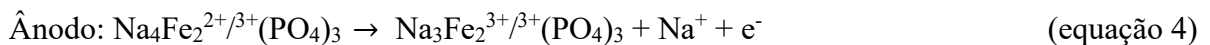
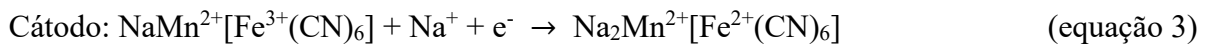
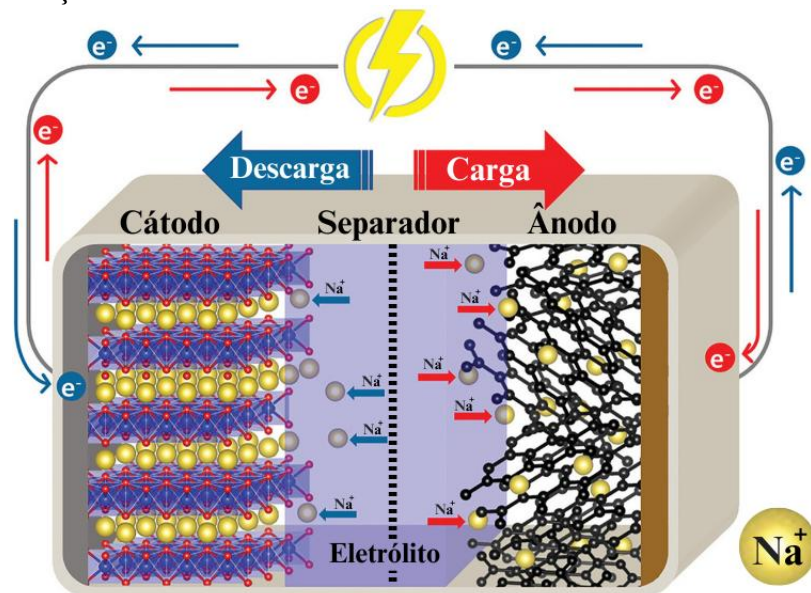


Figura 3.5: Ilustração do funcionamento de uma bateria de íon sódio.



Fonte: Adaptado (SINGH *et al.*, 2023).

Dada as semelhanças entre as LIBs e as SIBs, espera-se o rápido surgimento dessa tecnologia no mercado. No entanto, existem algumas desvantagens na utilização de sódio como opção para a substituição de lítio. Esse fato está relacionado pelos maiores raio iônico e massa atômica do sódio, ao serem comparadas com o lítio, o que prejudica a cinética eletroquímica e a capacidade dos materiais utilizados. Outro ponto, é que o potencial redox do par Na/Na^+ (-2,71 V vs. EPH) é maior que o do par Li/Li^+ (-3,02 V vs. EPH), acarretando menores valores de densidade de energia para as SIBs, comparadas às LIBs (CHEN *et al.* , 2023). Contudo, as SIBs oferecem alguns benefícios incluindo a abundância do sódio na Crosta terrestre, potencialmente baixo custo por kWh e impactos ecológicos reduzidos. Embora as SIBs exibam desempenho eletroquímicos inferiores, quando comparadas às LIBs convencionais, os desenvolvimentos recentes em cátodos à base de sódio de alta tensão com alta capacidade e alta densidade de potência estão desafiando essa visão limitada (WEI *et al.* , 2024).

Baterias e supercapacitores se destacam como dispositivos de armazenamento de energia fundamentais em várias aplicações práticas, diferindo em sua densidade de energia e densidade de potência com base em mecanismos de armazenamento de carga. As baterias geralmente oferecem altos valores de densidade de energia, o que significa que são capazes de armazenar mais energia, já os SCs apresentam valores de densidade de potência superiores, permitindo assim, que liberem e retenham energia rapidamente. Além disso, a combinação de mecanismos de matérias empregados em SIBs e SCs pode fornecer alta densidade energética, baixo custo e longa vida útil. Esses dispositivos são conhecidos como supercapacitores híbridos de íons-Na. Entretanto, para melhor compreensão, o próximo tópico traz uma abordagem sobre supercapacitores antes dos supercapacitores híbridos serem apresentados.

3.1.2. Supercapacitores

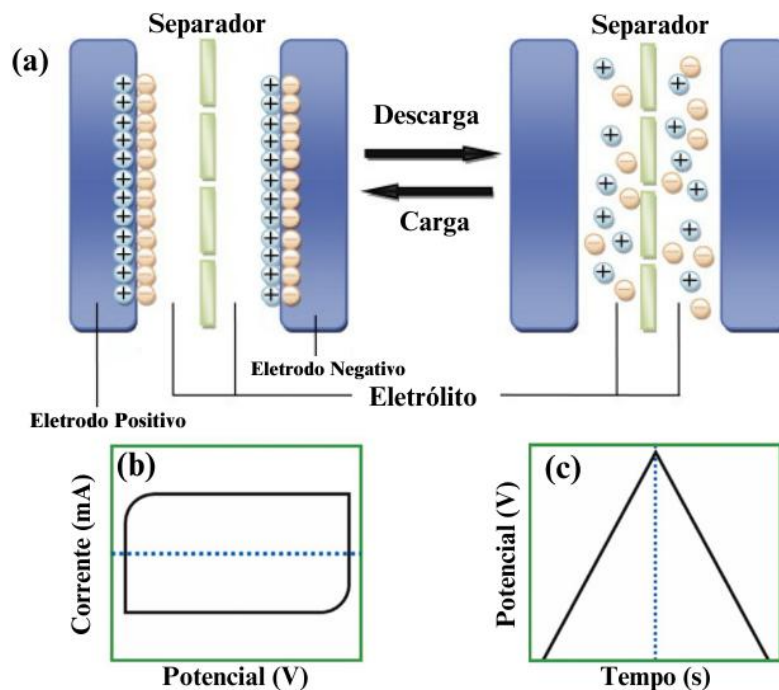
Os SCs são dispositivos de armazenamento de energia excelentes e considerados como a maior proposta para a substituição das LIBs. A alta densidade de potência e a rápida capacidade de carga e descarga desses dispositivos os tornam ainda mais atraentes para muitas indústrias, como as automotivas, aeroespacial e telecomunicação. Esses dispositivos são capazes de fornecer alta potência em condições de armazenamento de baixa energia (SENTHIL *et al.* , 2020). Eles são um exemplo de tecnologia de armazenamento de energia alternativa capaz de oferecer altas densidades de potência, alta capacitância específica, longo ciclo de vida e etc. Em comparação com as baterias, esses dispositivos podem suportar muitos ciclos de carga e descarga (HAN *et al.* , 2021; MIAO *et al.* , 2023).

Além disso, os supercapacitores são dispositivos de energia não convencional, no qual, funcionam com base no princípio da conversão de energia eletroquímica e estão presentes em dispositivos úteis como laptops, smartphones, dispositivos médicos, câmeras de vídeo, tocadores de MP3, entre outros (SALLEH *et al.* , 2023; SURENDRA; ESPENTI; ARUNACHALAM, 2020). Baseado nos mecanismos envolvidos no armazenamento de energia, os SCs são geralmente categorizados como: (1) Capacitores elétricos de dupla camada – EDLCs, nos quais a energia é armazenada por adsorção-dessorção de íons (se assemelham aos capacitores convencionais) na interface entre eletrodo-eletrólito, (2) Pseudocapacitores (PCs) que envolvem transferências rápidas de carga faradaica entre eletrólito e eletrodo na interface e (3) Supercapacitores Híbridos (SCHs) que combinam as propriedades de EDLC e pseudocapacitores ou baterias em um único sistema.

3.1.2.1. Capacitores Elétricos de Dupla Camada (EDLC)

O processo de armazenamento de carga em um EDLC é essencialmente eletrostático. Nele não há nenhum transporte real de carga na interface. Em vez disso, ocorre apenas a separação de cargas, resultando na formação de uma dupla camada (KUMAR *et al.* , 2020; LV *et al.* , 2021). A **Figura 3.6(a)** mostra a ilustração representativa de uma única célula de EDLC, na qual compreende dois eletrodos separados por meio de um separador mergulhados em um eletrólito. Os elétrons nesse sistema, transitam do terminal negativo para o positivo por meio de um circuito externo. Durante o processo de descarga ocorre a inversão do movimento dos íons e dos elétrons (KOUR; TANWAR; SHARMA, 2022). A troca de carga através da interface é praticamente inexistente. Ademais, não há troca iônica significativa entre eletrodo-eletrólito. Consequentemente, a concentração do eletrólito se mantém estável durante os ciclos de carga/descarga, o que resulta em um ciclo de vida mais longo do sistema.

Figura 3.6: Diagrama Esquemático Representando um Mecanismo de EDLC (a); Resposta Eletroquímica Voltametria Cíclica (b) e Carga e Descarga Galvanostática (c).



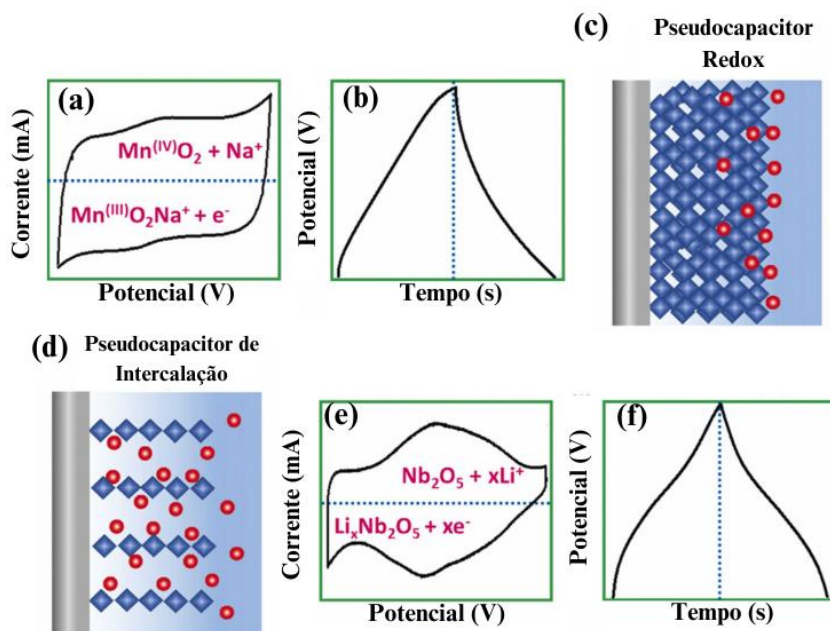
Fonte: Adaptado (a) (LI; WEI, 2013), (b) e (c) (CHODANKAR *et al.*, 2020).

O armazenamento de energia envolvido em EDLCs é exclusivamente fundamentado somente em processos não-faradaicos, permitindo uma resposta instantânea às variações de potencial. A capacidade específica e a corrente são independentes do potencial (KOUR; TANWAR; SHARMA, 2022). Materiais a base de carbono como carvão ativado, nanotubos de carbono, grafeno e seus derivados, fibras de carbono e etc., são materiais carbonáceos comumente utilizados em SCs onde o mecanismo de armazenamento de energia é dado com a formação da dupla camada elétrica. Esses materiais apresentam alta área superficial, condutividade elétrica e estabilidade química, tornando a sua utilização promissora como eletrodos em SCs (CHODANKAR *et al.*, 2020; KOUR; TANWAR; SHARMA, 2022; WEI *et al.*, 2024). O resultado eletroquímico dos materiais EDLC apresentam perfis de voltametria cíclica (VC) (*Cyclic Voltammetry – CV*) retangulares e de carga e descarga galvanostática (CDG) (*Galvanostatic Charge Discharge – GCD*) triangular simétrico (**Figura 3.6 (b, c)**). A baixa densidade de energia dos materiais utilizados em SCs envolvendo o processo de armazenamento EDLC implica em uma limitação para a sua aplicação prática. Assim, é dado mais foco aos materiais capazes de aumentar a resposta energética dos SCs.

3.1.2.2. Pseudocapacitores

O processo de armazenamento de carga de pseudocapacitores, também conhecidos como supercapacitores faradaicos, é diferente daquele dos EDLCs. De acordo com a definição de CONWAY, (1999), o armazenamento em PCs resulta de atividades redox faradaicas rápidas e reversíveis, envolvendo o deslocamento de cargas na superfície do eletrodo. O envolvimento de processos redox no armazenamento de carga indica que o material do eletrodo apresenta características semelhantes às de uma bateria em termos de cinética de reação. No entanto, o comportamento eletroquímico é evidenciado por uma CV quase retangular e um perfil de GCD quase linear, similar ao perfil observado em um EDLC (**Figura 3.7(a, b)**).

Figura 3.7: Diagrama Esquemático Representando um Mecanismo de PC (c, d); Resposta Eletroquímica CV (a, e) e GCD (b, f).



Fonte: Adaptado (CHODANKAR *et al.*, 2020).

Os perfis observados ocorrem porque os processos redox faradaicos são extremamente rápidos e não são restringidos pela transferência de carga em estado sólido, além disso, os processos faradaicos ocorridos nos materiais pseudocapacitivos são diferentes dos materiais de bateria, no qual os processos redox ocorrem no *bulk* do material. Em geral, os materiais pseudocapacitivos apresentam maior capacitância e densidade de energia em relação aos materiais de EDLC. No entanto, o desempenho cíclico dos PCs é significativamente inferior ao dos EDLCs, devido à cinética de reação mais lenta e à expansão volumétrica dos materiais pseudocapacitivos durante os repetidos ciclos de carga e descarga.

A pseudocapacitância redox, frequentemente chamada de pseudocapacitância intrínseca ou pseudocapacitância redox superficial (**Figura 3.7(c)**), é o tipo mais comum de mecanismo de armazenamento de carga pseudocapacitiva. Esse fenômeno resulta da adsorção de íons na superfície do material ou próximo a ele, mediada por reações redox faradaicas. Esse tipo de pseudocapacitância é mais comum em SCs baseados em eletrólitos aquosos, como H_2SO_4 , KOH , Na_2SO_4 , NaOH , KCl e NH_4Cl (KOUR; TANWAR; SHARMA, 2022). A pseudocapacitância de intercalação (**Figura 3.7(d)**), decorre de reações redox faradaicas que ocorrem pela inserção de íons eletrolíticos nas camadas dos materiais de eletrodo redox-ativo. Diferente das reações de superfície, a pseudocapacitância de intercalação geralmente garante a estabilidade das reações redox, permitindo que íons de metais alcalinos presentes nos eletrólitos penetrem nos eletrodos dos supercapacitores. Entretanto, os materiais de eletrodo que exibem pseudocapacitância de intercalação ainda exibem picos distintos nas curvas de CV (PANCHU; RAJU; SWART, 2024).

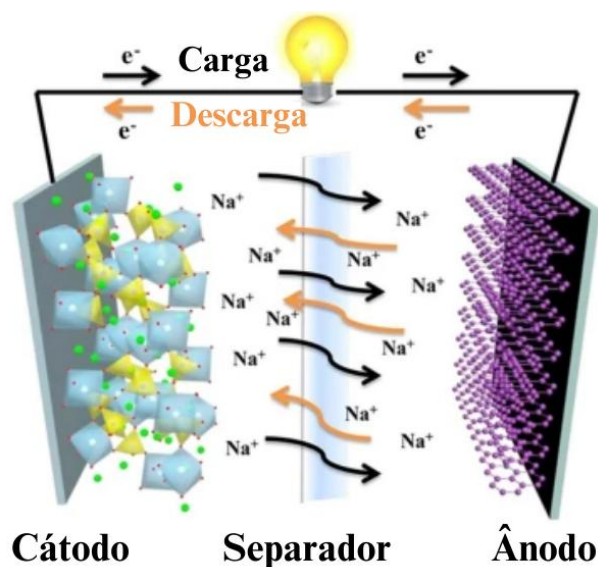
Os materiais pseudocapacitivos são integrais ao desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho devido ao processo de armazenamento de energia por meio de reações faradaicas rápidas e reversíveis na qual capacitância e densidade de energia podem ser aprimoradas. Os óxidos de metais de transição, assim como os hidróxidos, sulfetos, selenetos, fosfetos de metais de transição (MnO_2 , Mn_2O_3 , RuO_2 , Fe_2O_3 , NiO , TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Ni(OH)_2 , TiS_2 , CoSe_2 , etc.) podem ser utilizados como materiais para eletrodos nesse dispositivo. Os polímeros condutores são outro exemplo de materiais pseudocapacitivos utilizados. O desempenho desses materiais é influenciado por fatores como condutividade elétrica, área superficial e natureza do eletrólito (CHODANKAR *et al.*, 2020; KOUR; TANWAR; SHARMA, 2022; LI; WEI, 2013).

3.1.2.3. Supercapacitores Híbridos de Íons-Na

No campo de armazenamento de energia, os supercapacitores híbridos tornam-se importantes por suas características únicas. Os SCHs tipo bateria são dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica que combinam os mecanismos de inserção/extração de baterias, como por exemplo as baterias de íons lítio, com os mecanismos de dupla camada elétrica ou pseudocapacitivos. Na **Figura 3.8** é possível observar a exemplificação esquemática da configuração dos SCHs.

Entre os vários SCHs de íons metálicos, os SCHs de íons-Na despertam grande atenção por conta do baixo custo e alta abundância de sódio.

Figura 3.8: Esquema fundamental da configuração de um SCHs de íons-Na.



Fonte: Adaptado (ZHOU *et al.* , 2021b).

A hibridização nesse sistema, essencialmente, herda as vantagens de um eletrodo farádico combinado com um eletrodo capacitivo, ambos podem ser utilizados como eletrodo positivo ou negativo. Esse sistema oferece um potencial significativo como alternativa às baterias (MIAO *et al.* , 2023). Ao se combinar um eletrodo farádico com um eletrodo capacitivo em um SCH é possível alcançar altos níveis de densidade de energia e de potência, assim como uma vida útil satisfatória (REN *et al.* , 2022).

Entre os vários SCHs de íons metálicos, os de íons sódio (íon-Na) se destacam devido à sua abundância natural e baixo custo (LIU *et al.* , 2020). No entanto, ao se utilizar eletrólitos orgânicos, em alguns SCHs íon-Na, o desempenho do sistema pode ser insatisfatório, devido à baixa condutividade iônica de alguns eletrólitos orgânicos de íon-Na. Alguns exemplos de eletrólitos com essas propriedades são: a mistura de NaClO_4 (1 mol L^{-1}) em carbonato de propileno (PC) e carbonato de etileno fluorado (FEC), ou carbonato de etileno e carbonato de dietileno (EC:DEC). Outra desvantagem do uso dessa classe de eletrólito é sua toxicidade ambiental (DIEZ; SEVILLA; FUERTES, 2023; FENG *et al.* , 2022; SUN *et al.* , 2023, 2021; WEI *et al.* , 2024). Em contrapartida, a utilização de eletrólitos aquosos neutros à base de íon-Na evitam grandes riscos e possuem cinética eletroquímica mais rápida, sendo mais promissores no armazenamento de energia de grande escala (ZHU *et al.* , 2021).

O destaque dos SCHs de íon-Na trouxe investigações ao seu respeito e assim, diversos materiais vêm sendo estudados e aplicados com a intenção de proporcionar melhorias para esses

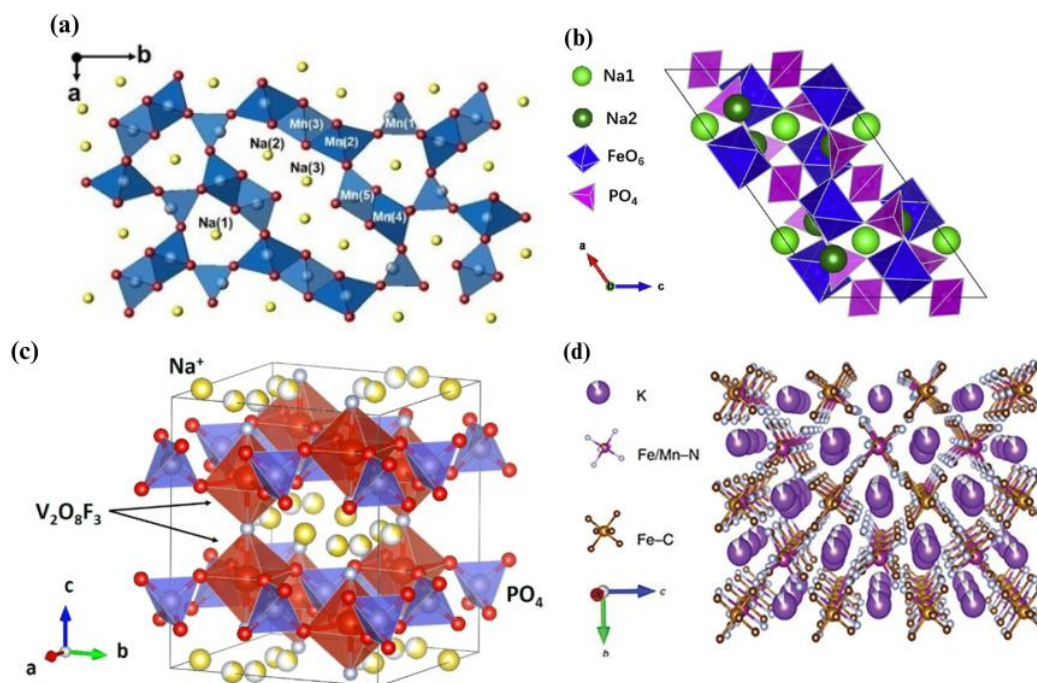
dispositivos. Isso, porque o sódio proporciona uma intercalação reversível e combina diversas propriedades atraentes, o que vem fazendo com que esse receba a atenção das principais tecnologias de baterias pós-lítio. Além disso, a segurança, o baixo custo, a abundância na Terra e o respeito ao meio ambiente são alguns dos méritos a serem atribuídos as células à base de Na (CHAE; ELIAS; AURBACH, 2021).

3.1.2.4. Materiais Aplicados como Eletrodos em SCHs de Na

O destaque das LIBs e dos SCs no mercado de energia é impulsionada pela escassez energética, e a combinação dos méritos de ambos contribui para mitigar esse problema. As LIBs possuem maior densidade de energia (E_d), em comparação aos SCs, no entanto, sua densidade de potência (E_p) é menor. Por outro lado, os SCs, em relação às LIBs, demonstram uma maior E_p e excelente estabilidade em ciclos de carga e descarga, embora tenham uma E_d inferior, ocasionada pelas reações eletroquímicas superficiais (DIEZ; SEVILLA; FUERTES, 2023; FAN *et al.*, 2023b; SUN *et al.*, 2023). Assim, o desempenho desses dispositivos tem sido insuficiente para atender à demanda energética, levando à busca por soluções de armazenamento de energia que ofereçam simultaneamente alta E_d e E_p . Nesse cenário, os SCHs de íons-Na têm recebido atenção significativa, pois combinam os mecanismos de armazenamento de energia das baterias e dos SCs, além de apresentarem uma maior abundância de Na em comparação ao Li.

Atualmente, os materiais que estão sendo mais estudados para aplicação em SCH-Na são os óxidos de metais de transição (**Figura 3.9(a)**) (CHAE; ELIAS; AURBACH, 2021), fosfatos (**Figura 3.9(b)**) (QIU *et al.*, 2019), poliânions (**Figura 3.9(c)**) (DENG *et al.*, 2019; NGUYEN *et al.*, 2019) e análogos ao Azul da Prússia (PBAs) (**Figura 3.9(d)**) (QIU *et al.*, 2022; YI *et al.*, 2021).

Figura 3.9: Estrutura (a) óxido de metal de transição, (b) fosfato, (c) poliânions e (d) análogo ao Azul da Prússia.



Fonte: Adaptado (a) (CHAE; ELIAS; AURBACH, 2021), (b) (QIU *et al.*, 2019), (c) (NGUYEN *et al.*, 2019) e (d) (YI *et al.*, 2021).

Em estudos realizados por SONG *et al.*, (2022), foi utilizado um nanocompósito de Mn₃O₄@TiO₂ em SCHs de íons-Na. As nanopartículas de Mn₃O₄ foram integradas ao TiO₂ para formar o nanocompósito Mn₃O₄@TiO₂, que foi então empregado como material ativo no ânodo, enquanto no cátodo o material utilizado foi carvão ativado (CA). Com essa configuração, foram alcançados valores de E_d e E_p de 106,5 Wh kg⁻¹ e 10,14 kW kg⁻¹, respectivamente. Outro estudo que empregou óxidos como material ativo foi conduzido por WANG *et al.*, (2024). Os pesquisadores sintetizaram CoSeO₃ pelo método hidrotérmal, obtendo partículas com tamanho variando de 80 a 200 nm para SCHs de íons-Na. Em uma célula do tipo moeda 2032, o ânodo foi constituído por CoSeO₃, enquanto o cátodo foi feito de CA, separados por uma membrana de fibra de vidro, com uma folha de sódio atuando como eletrodo de referência, o dispositivo apresentou uma E_d de 51 Wh kg⁻¹ e E_p de 2 kW kg⁻¹.

Os fosfatos de ferro são amplamente investigados em LIBs, especialmente na forma de fosfato de ferro litiado, LiFePO₄. A substituição do lítio por sódio resulta na formação da espécie NaFePO₄, que tem sido estudada para aplicação como eletrodo ativo em SIBs (WAZEER *et al.*, 2022). WAZEER *et al.*, (2022) sintetizaram um nanocompósito de fosfato

de ferro-sódio com revestimento de carbono (NaFePO₄-C) utilizando a técnica de micro-ondas. Os pesquisadores analisaram o desempenho eletroquímico do nanocompósito como cátodo em bateria de íons-Na e como eletrodo de supercapacitores híbridos. Uma célula completa foi montada para os testes e como eletrodo de SCH, foi obtida uma capacitância de 86,3 F g⁻¹, além de apresentar estabilidade cíclica em eletrólitos alcalinos. Como cátodo de bateria de íons-Na mostrou capacidade de 108,4 mAh g⁻¹. Já, XU; LIU; KONG, (2022) investigaram a utilização de sulfetos como material ativo em SCHs. No estudo, nanoesferas de CoS₂ dopados com Zn foram incorporadas em nanofolhas bidimensionais de óxido de grafeno reduzido (rGO), resultando no nanocompósito Zn-CoS₂/rGO, preparado por meio de um método hidrotermal. O nanocompósito apresentou uma capacidade específica de 544,3 mAh g⁻¹ a 0,1 A g⁻¹ após 100 ciclos.

Outra classe de materiais investigados para aplicação em SCHs são os análogos de Azul da Prússia (*Prussian Blue Analogues* – PBAs). MIAO *et al.*, (2023) desenvolveram um cátodo sem aglutinante com PBAs de NiFe, que foram obtidos *in-situ* em rGO por meio de coprecipitação na presença de pirofosfato de sódio (Na₄P₂O₇), seguidos de pulverização ultrassônica em tecido de carbono (CC) e redução química. O desempenho eletroquímico do eletrodo foi avaliado montando uma célula de três eletrodos. O eletrodo NiFePBA/rGO/CC apresentou uma capacitância específica de 451 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹, com uma taxa de retenção de capacitância de 87,90% e após 10.000 ciclos apresentou taxa de retenção de 74,4% da capacitância inicial. Além disso, foi montado um SCH de íons-Na aquoso com NiFePBA/rGO/CC como cátodo e CA como ânodo, resultando em uma densidade de energia de 51,1 Wh kg⁻¹ e boa estabilidade cíclica, com 74,4% de retenção de capacitância após 10.000 ciclos. Esse e demais estudos mostram que os PBAs se destacam entre os diferentes tipos de materiais de eletrodo em vários sistemas de baterias devido à sua síntese simples, ao uso de precursores de baixo custo, às reações redox reversíveis e ao seu excelente desempenho eletroquímico (LI *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2021a).

3.1.2.5. Análogos ao Azul da Prússia

Os PBAs podem ser expressos pela fórmula química A_xM₁[M₂(CN)₆]_y □_{1-y} · zH₂O, onde A é um íon metálico alcalino (*Alkali-metal* – AM), M₁ e M₂ são íons de metais de transição (*Transition-metal* – TM) ligados por ligações C≡N, formando uma estrutura tridimensional única (3D) (M₁-C≡N-M₂), que tem a capacidade de hospedar o(s) elemento(s) A na estrutura cristalina. O símbolo □ representa as vacâncias (0 < x < 2; 0 < y < 1), que surgem devido a

perda de um grupo $M_2(CN)_6$, sendo essas vacâncias ocupadas por água coordenada e água intersticial (ou água zeolítica) (PENG *et al.*, 2022). Já o Azul da Prússia (*Prussian Blue* – PB), possui fórmula geral dada por $A_xFe[Fe(CN)_6]_y \square_{1-y} \cdot zH_2O$, em que A é um metal alcalino e o símbolo \square continua representando as vacâncias de $[Fe(CN)_6]$ ocupadas por água coordenada e $0 < x < 2$; $y < 1$. Os índices x , y e z na formula geralmente são fortemente influenciados pelos elementos AM/TM, assim como pelas condições de síntese. Em geral, um baixo teor de A^+ (x pequeno) e/ou um alto teor de vacâncias de $Fe(CN)_6$ (y grande) resultam em uma alta proporção de água cristalina (z grande) (ZHOU *et al.*, 2021a).

Os primeiros membros dos PBAs incluem o PB insolúvel ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$) e o PB solúvel ($KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6 \cdot nH_2O$), os quais foram utilizados como pigmentos azul-escuros no século XVIII e XIX. O termo “solúvel” é, na verdade, incorreto, pois o composto é insolúvel em água, porém, o termo é empregado devido à sua facilidade em formar soluções coloidais (DAVIDSON, 1918; MORTIMER; ROSSEINSKY, 1984; PENG *et al.*, 2022).

Os dispositivos de armazenamento de energia baseados em íons-Li oferecem um bom desempenho e alta densidade de energia, no entanto, a utilização do metal lítio leva a algumas desvantagens, entre elas, a sua abundância. Dessa forma, há uma busca intensa por novos dispositivos baseados em materiais utilizando metais mais comuns, como o sódio. Esse tipo de dispositivos pode representar uma alternativa de baixo custo em aplicações onde a capacidade específica não é crítica, como no armazenamento de energia de matriz renovável, como as usinas eólicas e solares (IVANOV, 2020). A utilização de metais diferentes do lítio exige o desenvolvimento de materiais de eletrodo específicos para esses dispositivos de armazenamento e com isso, a discussão das características químicas e eletroquímicas de cátodos baseados em PB e PBAs são evidenciadas.

O interesse por esses materiais decorre de suas características eletroquímicas, bem como o seu baixo custo, não toxicidade e síntese fácil. O PB e os PBAs possuem capacidade de inserção de diversos íons como contra-íons durante o processo de oxirredução, o que os torna materiais ainda mais investigados para aplicação em baterias de íons-Na (IVANOV, 2020; LIU *et al.*, 2024; SUN *et al.*, 2023; ZHOU *et al.*, 2021a, 2016). Suas propriedades promissoras se mantêm tanto em soluções aquosas quanto em solventes não aquosos, o que os fazem ainda mais adequados ao desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento de energia (ZHANG *et al.*, 2024a).

Quando o metal na estrutura do PB é substituído por outro metal, formando os PBAs, observa-se uma variação no potencial redox. Além disso, os PB e PBAs, por serem atóxicos, baratos e possuírem capacidade específica teórica de aproximadamente 171 mAh g^{-1} , podem ser comparáveis ao nível do LiFePO_4 em LIBs tornando-o um material catódico promissor a SIBs (LIU *et al.* , 2024).

Recentemente, foram reportados vários tipos de PBAs aplicados em cátodos em baterias de Na^+ e K^+ (DAI *et al.* , 2023; XIAO *et al.* , 2024). Os PBAs são materiais típicos de estrutura metal-orgânica (*Metal Organic Framework – MOF*) e oferecem diversas vantagens quando empregados como materiais para armazenamento de energia, tais como: *i*) sua estrutura aberta possibilita a difusão de vários íons portadores de carga através dos canais de difusão 3D (WANG *et al.* , 2020b); *ii*) a composição dos PBAs, que incluem íons de metais de transição, pode ser ajustada para aprimorar o desempenho no armazenamento de carga (WANG *et al.* , 2024); *iii*) a alta estabilidade de ciclagem é resultante da estrutura resistente e aberta desses materiais (LI *et al.* , 2019) e *iv*) os PBAs de baixo custo são adequados para aplicações em larga escala no armazenamento de energia (YI *et al.* , 2021).

No entanto, ainda existem alguns desafios que restringem o desenvolvimento e as aplicações dos PBAs, como: *i*) as vacâncias e as moléculas de água coordenadas na estrutura, que reduzem a cristalinidade dos PBAs, resultando na perda de capacidade de retenção e ciclos de vida (LI *et al.* , 2019); *ii*) durante os processos de carga e descarga, pode ocorrer uma transição de fase irreversível no material (YI *et al.* , 2021) e *iii*) a presença de reações paralelas de evolução de oxigênio devido às janelas eletroquímicas estreitas dos eletrólitos aquosos (HUANG *et al.* , 2019).

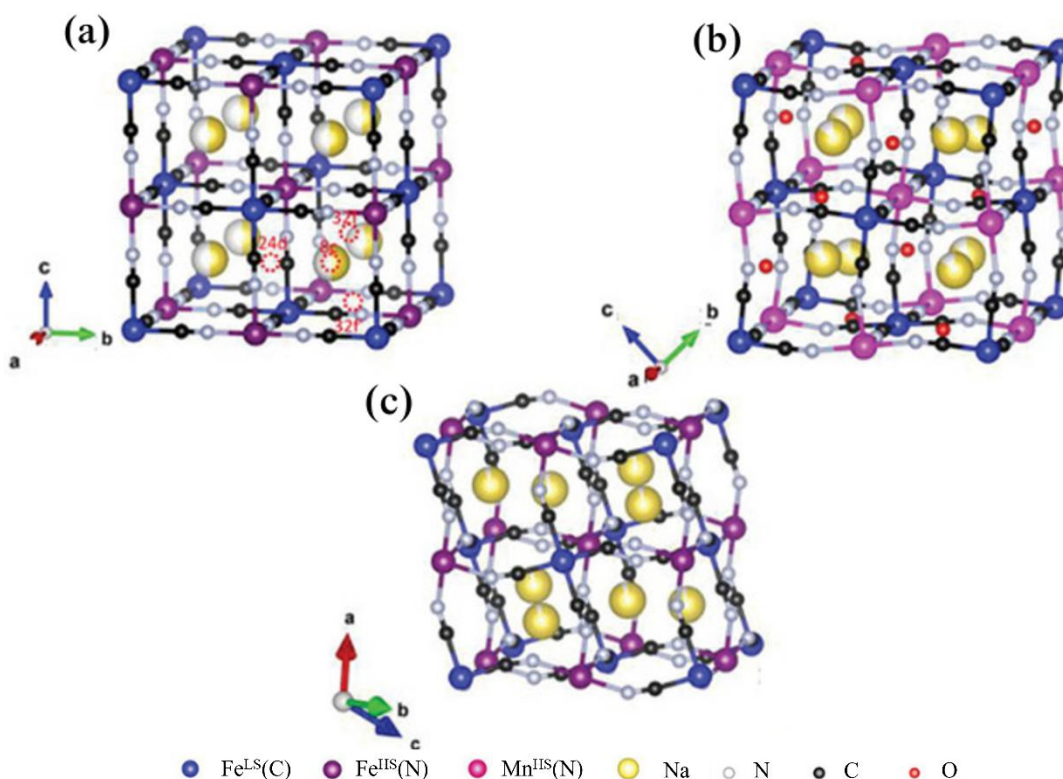
Ainda assim, a estrutura dos PBAs continua a atrair atenção e a despertar interesse científico, uma vez que íons alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , etc.) podem ser inseridos e extraídos de forma reversível, tornando-os promissores como materiais catódicos para baterias de íons alcalinos e como eletrodos para supercapacitores, como o caso dos íons-Na.

3.1.2.5.1. Análogos ao Azul da Prússia de Na

Os PBs e PBAs contendo íons-Na exibem estruturas cristalinas que podem variar entre as fases cúbica (**Figura 3.10(a)**) (REHMAN *et al.* , 2020), monoclinica (**Figura 3.10(b)**) (XU *et al.* , 2019; YIN *et al.* , 2019) e romboédrica (**Figura 3.10(c)**) (WANG *et al.* , 2020a; YOU *et al.* , 2014) sendo essas variações influenciadas por diversos fatores, como a quantidade de

moléculas de água na estrutura cristalina, os tipos de cátions que podem ocupar os sítios estruturais de PBA e as espécies variadas de TM (GE *et al.* , 2024; SUN *et al.* , 2021).

Figura 3.10: Estrutura (a) cúbica, (b) monoclínica e (c) romboédrica dos PBAs.



Fonte: Adaptado (ZHOU *et al.* , 2021a).

Devido às suas estruturas 3D, que facilitam a inserção e extração de vários íons (Li^+ , Na^+ , K^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , entre outros), os PBAs exibem um bom desempenho eletroquímico, caracterizado por alta capacidade específica, boa estabilidade cíclica e longa vida útil, tornando-os materiais promissores para eletrodos. Nos últimos anos, o uso de PBAs em sistemas eletroquímicos tem ganhado destaque.

Por exemplo, XIANG *et al.* , (2022) sintetizaram $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ com estrutura cristalina cúbica. O estudo eletroquímico realizado, contou com uma célula de três eletrodos, na qual o material conseguiu atingir uma capacidade específica de $106,7 \text{ mAh g}^{-1}$ a 100 mA g^{-1} , apresentando alta estabilidade cíclica de 2.000 ciclos, sem apresentar queda de capacidade ao longo dos ciclos. Por sua vez, LAMPRECHT *et al.* , (2023) prepararam filmes de hexacianoferrato de níquel e sódio (NiHCF) através de deposição eletroquímica. Uma estrutura cúbica de face centrada foi obtida para o material $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Para avaliar o

desempenho eletroquímico foi montada uma célula que apresentou retenção de capacidade acima de 90% após 60 ciclos e E_d na faixa de 10-25 Wh kg⁻¹ em E_p de até 10 kW kg⁻¹.

Em estudos mais recentes, TANG *et al.*, (2024) foram capazes de propor a síntese de um composto NaFeHCF@rGO, com estrutura cúbica. Os testes eletroquímicos foram realizados em configuração de três eletrodos e o material atingiu uma capacidade específica de 124,6 mAh g⁻¹. Além disso, foi capaz de reter 76,8 mAh g⁻¹ após 500 ciclos em uma densidade de corrente de 500 mA g⁻¹, exibindo também uma densidade de potência de 23.228 W kg⁻¹ a 9 A g⁻¹.

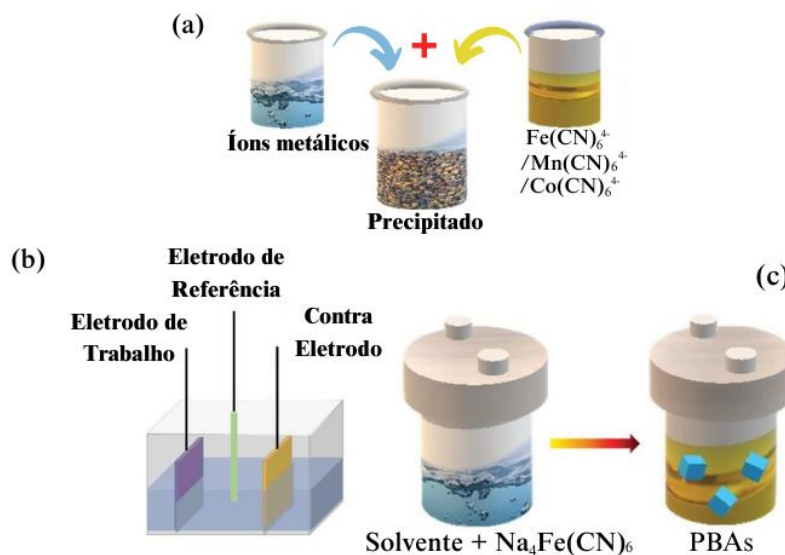
Com uma outra proposta, ZHANG *et al.*, (2024b) sintetizaram o NaFeHCF monoclinico com alto teor de sódio. Os testes eletroquímicos, realizados em célula tipo moeda, foram capazes de mostrar uma capacidade específica de 71,9 mAh g⁻¹ em uma taxa de 10C e uma retenção de capacidade de 69,8% após 200 ciclos em 0,5C.

Entre os PB e PBAs conhecidos, os PBAs de Mn (MnHCF) são um dos materiais catódicos mais promissores para as SIBs, uma vez que, sua alta densidade de energia, baixo custo de material e recursos abundantes são evidentes. Além disso, esse material pode ser sintetizado por métodos fáceis, como o método de co-precipitação (LIU *et al.*, 2024).

3.1.3. Metodologias de Síntese

Os métodos de sínteses de PBAs são, geralmente, classificados em três categorias principais: *i*) método de precipitação **Figura 3.11(a)**; *ii*) método de eletrodeposição **Figura 3.11(b)** e *iii*) método hidrotermal/solvotermal **Figura 3.11(c)**.

Figura 3.11: Métodos de Sínteses de PBAs.



Fonte: Adaptado (LI *et al.* , 2019).

A co-precipitação é o método mais comum utilizado para a síntese de PBAs, sendo caracterizado por etapas simples, curto tempo de reação e temperaturas relativamente baixas, podendo ser realizadas até mesmo em temperatura ambiente, **Figura 3.11(a)**. As etapas principais consistem nas seguintes fases (JIANG *et al.* , 2022; LI; LAM; HOU, 2021). Primeiramente, uma quantidade de fontes de íons metálicos é dissolvida para preparar a solução A. Em seguida, uma massa molar equivalente de MHCF (M sendo metias de transição) em relação aos íons metálicos da solução A é dissolvida para obter a solução B. Por fim, a solução B é adicionada lentamente à solução A, sob agitação magnética controlada, promovendo a co-precipitação dos PBAs (LIU *et al.* , 2024; YING *et al.* , 2021). O precipitado formado na reação é submetido a sucessivas centrifugações utilizando água deionizada e etanol anidro, sendo posteriormente seco em ambiente a vácuo por 24 horas, a uma temperatura entre 80 °C e 120 °C, e então o produto final da reação é obtido (LIU *et al.* , 2024).

O princípio da técnica de eletrodeposição para a preparação de PBAs baseia-se na aplicação de um campo elétrico, que promove a deposição de íons metálicos presentes no eletrólito sobre os eletrodos por meio de reações eletroquímicas **Figura 3.11(b)**. Esse processo resulta na formação de um filme cobrindo os eletrodos, sendo o material de PBA desejado obtido posteriormente por corrosão controlada (LIU *et al.* , 2024). Essa técnica oferece vantagens como deposição rápida, tempo de reação reduzido e controle da espessura do filme. Entretanto, os filmes de PB sintetizados por esse método geralmente apresentam baixa adesão

ao substrato condutor, o que compromete a estabilidade cíclica e aumenta a tendência a descamação após um certo número de ciclos (LAMPRECHT *et al.* , 2023).

Os métodos solvotermal e hidrottermal são amplamente utilizados e desempenham um papel crucial na síntese de PBAs. A **Figura 3.11(c)** apresenta um esquema ilustrativo do processo solvotermal/hidrottermal para a preparação de PBAs. Nesse método, a concentração dos reagentes, a temperatura da reação e o pH são fatores determinantes que influenciam diretamente o processo de síntese. Durante a reação, a modulação do surfactante e a proporção molar entre solvente-surfactante podem ser ajustadas para obter PBAs com diferentes morfologias (LI *et al.* , 2019).

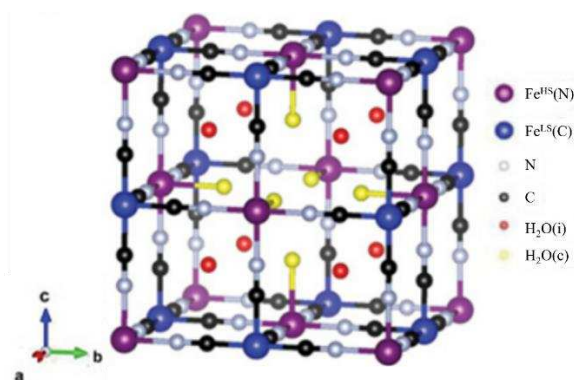
A principal diferença entre os métodos solvotermal e hidrottermal está no tipo de solvente utilizado. Enquanto o método hidrottermal emprega água como solvente principal, o solvotermal utiliza solventes não aquosos, ou combinações de solventes não aquosos com água, como etanol, metanol, etilenoglicol (EG), etc. A escolha do solvente pode influenciar significativamente a morfologia dos produtos obtidos (LIU *et al.* , 2024). Por exemplo, WANG *et al.* , (2022a) desenvolveram uma estratégia solvotermal empregando uma mistura de água e EG 2:8 (%v), resultando na síntese de PBAs com estrutura monoclinica e morfologia cúbica irregular. O estudo demonstrou que temperaturas de 150 °C e tempos de reação prolongados, como 48 horas, podem reduzir a formação de vacâncias e a presença de moléculas de água intersticial. Outro exemplo é o método solvotermal de uma etapa, baseado em reações redox entre um sal de interesse e hexacianoferrato, utilizando etanol como solvente. Esse método resultou em PBAs com estrutura cúbica e morfologia de nanofolhas (NGUYEN; KIM, 2023).

O método hidrottermal é amplamente utilizado para a preparação de PBs, permitindo a obtenção de materiais com diferentes tamanhos de partículas. Nesse processo, ocorre a decomposição de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em meio ácido, que reage com $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, resultando na formação de PB (LI *et al.* , 2019). CAMACHO *et al.* , (2021) sintetizaram nanopartículas de PB utilizando uma rota hidrottermal, a 140 °C, empregando uma solução de NaHCF e ácido ascórbico. Esse processo resultou em partículas cúbicas com estrutura ortorrômbica. SHEN *et al.* , (2022) relataram a síntese de um nanomaterial de PBA rico em Ni com estrutura monoclinica e partículas cúbicas, utilizando o método hidrottermal com etilenodiaminotetraacetato dissódico (Na_2EDTA) como agente complexante.

Os PBAs preparados em soluções aquosas inevitavelmente absorvem água, que pode estar presente tanto na superfície quanto na estrutura do material. Três tipos de água podem ser

encontrados em sua composição: *i*) água adsorvida presente na superfície dos PBAs; *ii*) água zeolítica localizada nos sítios intersticiais da estrutura e *iii*) água coordenada. A água zeolítica ocupa os centros octaédricos das subunidades estruturais, enquanto a água coordenada está ligada quimicamente aos íons M devido ao surgimento de vacâncias $[M_2(CN)_6]$, localizada no centro da célula unitária, como ilustrado na **Figura 3.12**, representado por $H_2O(i)$ e $H_2O(c)$, respectivamente. As águas zeolítica e adsorvida são facilmente removidas por serem apenas fisicamente adsorvidas na superfície ou nos sítios intersticiais da rede cristalina. Por outro lado, a água coordenada é dificilmente removida devido à sua ligação química com os íons metálicos (LI *et al.* , 2019).

Figura 3.12: Ilustração da estrutura cristalina de um PBA com vacâncias e água cristalina.



Fonte: Adaptado (ZHOU *et al.* , 2021a).

Embora os PBAs sejam materiais promissores para SIBs, seus defeitos estruturais e o alto teor de água coordenada limitam a sua aplicação, afetando significativamente o desempenho eletroquímico dos materiais (TANG *et al.* , 2020; ZHAO *et al.* , 2020b). Esses impactos decorrem principalmente da presença de grandes quantidades de vacâncias de $[M_2(CN)_6]$ e moléculas de água coordenadas, que influenciam negativamente em três aspectos principais: *i*) o aumento das vacâncias de $Fe(CN)_6$ permite que mais moléculas de água se coordenem com os íons metálicos na estrutura aberta dos PBAs, ocupando locais que poderiam ser utilizados pelos cátions, resultando na redução da capacidade do material; *ii*) as moléculas de água presentes na rede cristalina competem com os cátions pelo espaço intersticial, dificultando sua transferência para o eletrólito. Isso pode gerar reações colaterais que podem deteriorar o eletrólito e *iii*) a ligação $Fe-CN-M$ torna-se instável devido à distribuição aleatória de vacâncias de $Fe(CN)_6$, o que enfraquece a integridade estrutural do material durante os ciclos repetidos de inserção/extração de cátions, causando a formação de defeitos na rede cristalina (LIU *et al.* , 2024).

A utilização do método solvotermal, pode proporcionar a formação de PBAs com baixa concentração de água coordenada e teor de vacâncias reduzida. Além disso, é possível obter materiais com rico teor de íon metálico de interesse como Na, V, K, Fe, Mn, Ni, Co, etc., e estruturas mais estáveis aos processos de carga e descarga (LIU *et al.* , 2024; NGUYEN; KIM, 2023; WANG *et al.* , 2022b). Em estudos anteriores, ZHANG *et al.* , (2018) sintetizaram um PBA através do método tradicional de síntese, a coprecipitação, na qual obtiveram um análogo ao Azul da Prússia que posteriormente foi revestido por polianilina (PANi) utilizando anilina e ácido clorídrico (HCl), obtendo uma estrutura cristalina de fase cúbica. Os testes eletroquímicos foram conduzidos em uma célula completa do tipo moeda, na qual apresentou resultados de capacidade de 90,3 mAh g⁻¹ após 500 ciclos em uma densidade de corrente de 2 A g⁻¹. Em um outro estudo, LUO *et al.* , (2021) foram capazes de produzir material análogo ao Azul da Prússia, com estrutura cristalina de fase cúbica, por meio do método de eletrodeposição, com a adição de anilina ao eletrólito utilizado (NaClO₄). A realização dos testes eletroquímicos do material foi feita em uma célula completa do tipo moeda, que por sua vez, apresentaram resultados de retenção de capacidade específica de 62,7% após 500 ciclos (1 C). No entanto, a utilização da anilina é promissora como solvente em sínteses de materiais análogos ao Azul da Prússia, porém, a sua utilização ainda não foi devidamente testada.

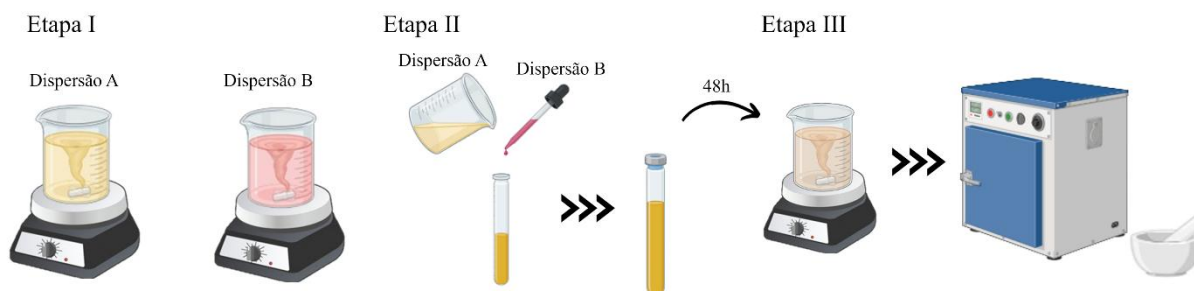
4. METODOLOGIA

4.1. Síntese Do Material MnHCF

Uma série de PBA, Na_xMn[Fe(CN)₆]_y □_{1-y} · zH₂O (MnHCF), foi sintetizada seguindo a metodologia descrita por LI *et al.* , (2019) e LIU *et al.* , (2024) com adaptações, conforme ilustrado na **Figura 4.1**. Os materiais foram obtidos por rota sintética solvotermal, utilizando anilina como solvente. A anilina (ACS Científica, P.A. 99%) foi previamente purificada por destilação, duas vezes. Inicialmente, uma solução de hexacianoferrato de sódio (Êxodo Científica, P.A. 99%) foi dissolvido em 10 mL de anilina, formando a dispersão A. Em paralelo, cloreto de sódio (NaCl) (Êxodo Científica, P.A. 99%) e cloreto de manganês (MnCl₂) (Êxodo Científica, P.A. 98%) foram dissolvidos em outros 10 mL de anilina, constituindo a dispersão B. Ambas as dispersões foram mantidas sob agitação por 30 a 60 minutos e aquecidas a 80 °C. Posteriormente, a dispersão B foi adicionada lentamente à dispersão A, já acondicionada em um tubo selado. O sistema foi mantido sob agitação em banho de glicerina, a 120 °C, por 2 horas, obtendo ao final da reação uma suspensão com a presença de precipitado. O mesmo procedimento foi seguido para as sínteses conduzidas a 150 °C. Adicionalmente, materiais

foram sintetizados utilizando diferentes surfactantes, como polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich), Triton x-100 (Sigma-Aldrich) e Tween 80 (Isolar). O precipitado obtido ao final da reação foi lavado com etanol e, quando necessário, com acetona. Posteriormente, o material foi seco a 80 °C por 48 horas. A utilização dos surfactantes foram mantidas com massa igual a 0,079g para PVP e 0,193g para Triton x-100 e Tween-80.

Figura 4.1: Esquema ilustrativo da síntese dos MnHCF.



A síntese dos materiais a 120 °C e 150 °C, sem a utilização de surfactante, foi denominada Mn120_Anilina e Mn150_Anilina. Já os materiais sintetizados com a utilização de PVP, Triton x-100 e Tween receberam os nomes Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina, respectivamente. Para fins comparativos, materiais também foram sintetizados utilizando o método hidrotérmal, baseado no procedimento descrito anteriormente, substituindo anilina por água. Os materiais sintetizados em água com temperatura de 120 °C e 150 °C foram denominados como Mn120_Água e Mn150_Água. No final de cada etapa a anilina utilizada foi recuperada a partir do processo de destilação.

4.2. Caracterização dos Materiais Sintetizados

Foram realizadas caracterizações estruturais dos materiais sintetizados utilizando diversas técnicas, com o objetivo de confirmar a obtenção do material e analisar suas propriedades. A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X (DRX) no equipamento D8 DISCOVER (BRUKER), utilizando radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular de 10° a 90° (2θ). Os experimentos foram conduzidos no Departamento de Física (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), na sala 110C do Centro de Ciências Exatas (CCE). As caracterizações estruturais complementares incluíram espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), realizada em um espectrômetro IR Prestige-21 da (Shimadzu) no modo de reflexão total atenuada (ATR). As análises FTIR foram conduzidas no Laboratório de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), cobrindo a faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Além disso, foram realizadas

análises por espectroscopia Raman, utilizando o espectrômetro Micro Raman InVia (Renishaw), equipado com um laser de argônio (514 nm). As condições experimentais incluíram 10% da potência do laser, 10 acumulações e tempo de exposição de 10 segundos, com faixa espectral intermediária de 2300 cm^{-1} e objetiva de 100x, (NA = 0,75). O ponto de análise corresponde a aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro, com resolução espectral de 1 cm^{-1} . Os experimentos de Raman foram realizados no Departamento de Física da UFV na sala 106 do CCE.

A morfologia do material foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEQ) com canhão de elétrons Schottky (MIRA TESCAN), apresentando resolução máxima de 1,2 nm em 30 keV, em modo de alto vácuo, no Departamento de Física da UFV (sala 116 – sala limpa, CCE). A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada utilizando DTG-60 (Shimadzu Instruments), no Laboratório 141 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O experimento foi conduzido sob fluxo de nitrogênio (N_2) a 50 mL min^{-1} , na faixa de temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A quantificação dos elementos presentes nas amostras foi realizada por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-6010LA, operando a 10kV, com tempo de aquisição de 60 segundos. As análises foram conduzidas na sala 117 do Departamento de Física da UFV no CCE.

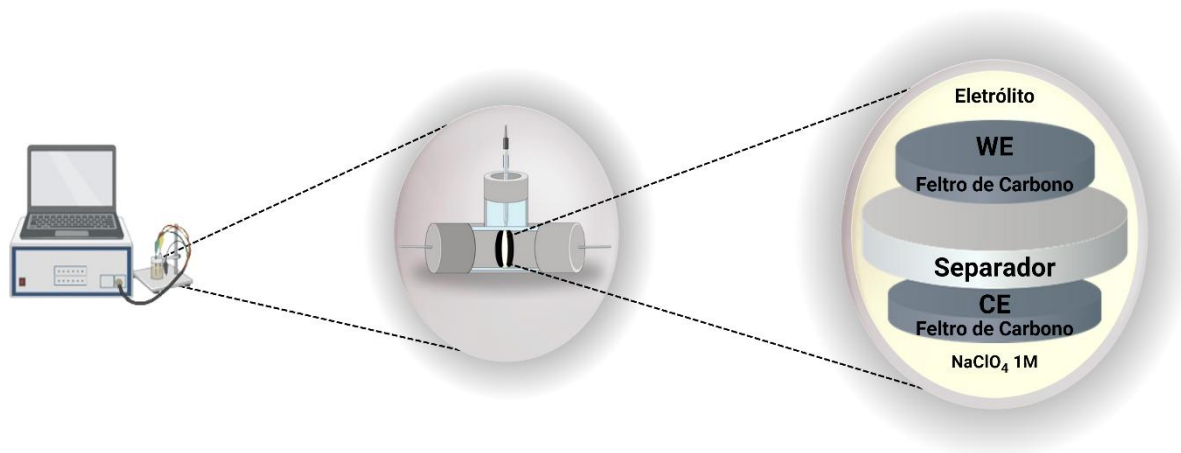
4.3. Caracterização Eletroquímica

Para o preparo dos eletrodos de trabalho, o material $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (MnHCF), foi misturado com *carbon black* e fluoreto de polivinilideno (PVDF) na proporção mássica de 80:10:10, utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. A mistura foi mantida sob agitação durante a noite (*overnight*) formando uma pasta homogênea. Essa pasta foi posteriormente depositada sobre discos de feltro de carbono (após tratamento térmico) que atuaram como coletores de corrente. Os eletrodos foram então secos a $90\text{ }^\circ\text{C}$ *overnight* para promover a evaporação completa do NMP.

O desempenho eletroquímico dos materiais foi avaliado em uma célula com configuração padrão, composta por três eletrodos imersos em um eletrólito. A célula incluiu um eletrodo de trabalho (*Working Electrode* – WE), um contraeletrodo (*Counter Electrode* – CE) e um eletrodo de referência (*Reference Electrode* – RE) ($\text{Ag}/\text{AgCl} \mid \text{KCl } 3,5\text{ mol L}^{-1}$),

ilustrado na **Figura 4.2**. O potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência foi monitorado por meio de um potenciostato. As células foram montadas com uma membrana de fibra de vidro, que atuou como separador entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo.

Figura 4.2: Esquemática das células eletroquímicas e sua composição.



Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando técnicas de voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry – CV*) e carga e descarga galvanostáticas (*Galvanostatic Charge Discharge – GCD*). Para essas análises, foram empregadas células comerciais Swagelok® em formato de “T”. As medições foram conduzidas por um potenciostato BIOLOGIC SP300 utilizando um eletrólito aquoso de NaClO_4 com concentração de 1 mol L^{-1} . Os testes de CV foram realizados com velocidades de varredura de 100, 75, 50, 25, 10, 5 e 1 mV s^{-1} , no intervalo de potencial de -0,2 a $1,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Os testes de GCD foram conduzidos no mesmo intervalo de potencial, utilizando densidades de corrente (J) de 5,00, 4,00, 3,00, 2,50, 2,00, 1,50, 1,25 e $1,00 \text{ A g}^{-1}$.

A ciclagem eletroquímica do material Mn150_Anilina foi realizada no intervalo de potencial de -0,35 a $1,00 \text{ V vs. Ag}$, utilizando uma densidade de corrente de $2,00 \text{ A g}^{-1}$. Foram realizados 10000 ciclos durante o experimento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

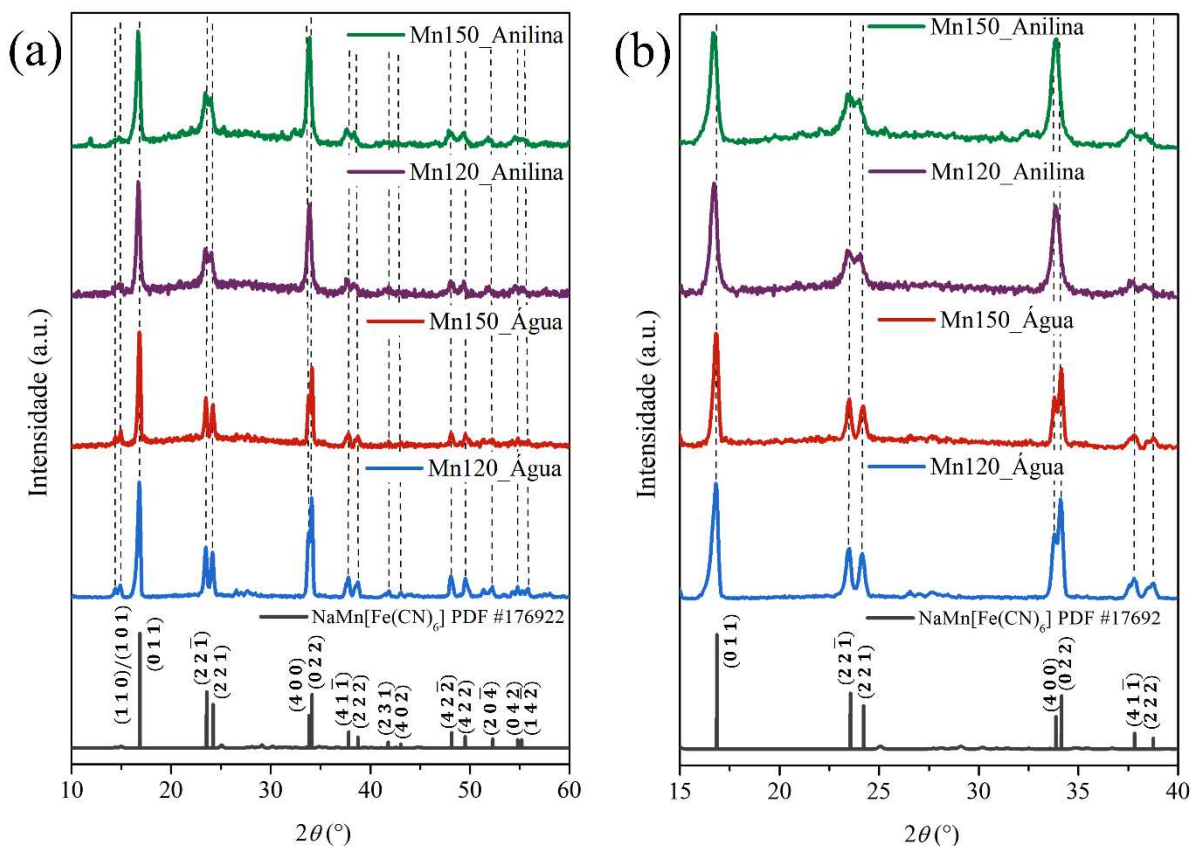
5.1. Difratometria de Raio X em pó (DRX)

Os PBAs podem apresentar diferentes fases cristalinas (cúbica, monoclinica ou romboédrica), as quais dependem de diversos fatores, como estequiometria, condições de

síntese (temperatura, solvente, tempo de reação, entre outros) e a presença de vacâncias estruturais. Essas diferentes fases influenciam diretamente os padrões de DRX, podendo resultar na duplicação ou no deslocamento dos picos observados (CONCINA, 2024; KJELDGAARD *et al.*, 2021). A maioria dos PBAs são relatados na literatura com estrutura cúbica pertencendo ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (IVANOV, 2020; QIU *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2018a). Sabe-se que uma quantidade relativamente pequena de um x e um z alto em $\text{NaFeHCF} - \text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ – podem manter a estrutura cúbica dos materiais (CHEN *et al.*, 2024b; FERNÁNDEZ-ROPERO *et al.*, 2016; IVANOV, 2020; LIU *et al.*, 2015).

A **Figura 5.1** apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados utilizando água e anilina como solvente, em diferentes temperaturas (120 °C e 150 °C). Os padrões observados na **Figura 5.1(a)** notoriamente, mostram picos de difração bem definidos, indicando alta cristalinidade dos materiais obtidos (KJELDGAARD *et al.*, 2021). Esses picos de difração podem ser indexados à fase monoclinica, conforme o PDF #176922, com grupo espacial $P21/n$, sem a presença de impurezas.

Figura 5.1: (a) Difratomogramas dos materiais Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água e Mn120_Água, (b) ampliação dos difratogramas na região de 15 a 40.



A diferença da fase monoclinica para a cúbica se dá em virtude de distorções estruturais causadas pelo Na⁺, adicionalmente inseridos na estrutura cristalina dos PBAs (LI *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022). Na estrutura cúbica, o aumento dos níveis de ocupação de Na gera um aumento contínuo dos parâmetros de rede. Entretanto, quando a ocupação de Na atinge um limite ($x = 1,6 - 2,0$) e a água cristalina ainda está presente ($z \neq 0$), a rede cúbica será ligeiramente distorcida a uma estrutura monoclinica ($P21/n$) (BRANT *et al.*, 2019; NGUYEN *et al.*, 2024). A estrutura do PBA ainda pode sofrer outra distorção, quando o teor de água intersticial diminui ainda mais, em conjunto com o alto teor de vacâncias de cianeto, forma-se uma estrutura romboédrica ($R\bar{3}m$) com distorção ainda mais severa (NGUYEN *et al.*, 2024; SARKAR *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022b).

Os NaMnHCF – Na_xMn[Fe(CN)₆]_y · \square_{1-y} · zH₂O – apresentam estrutura similar aos NaFeHCF em termos de dependência de x e z (LI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020a). A diferença principal é que os parâmetros de rede e os volumes de células unitárias de todas as três estruturas NaMnHCF são ligeiramente maiores do que a dos NaFeHCF, esse ligeiro

aumento é devido ao maior raio do Mn^{2+} (0,83 Å) comparado ao Fe^{2+} (0,78 Å). Os diferentes tamanhos e estados dos íons TM fazem com que, a distância $\text{Mn}^{\text{HS}} - \text{N}$ (Mn de alto *spin*) em todas as direções sejam maiores que a distância $\text{Fe}^{\text{LS}} - \text{C}$ (Fe de baixo *spin*), levando a uma distorção local mais óbvia no NaMnHCF monoclinico do que no NaFeHCF monoclinico. Já na fase romboédrica, a redução de volume pode ser mais significativa do que a de NaFeHCF (ZHOU *et al.* , 2021a).

A evidência da formação da fase monoclinica nos materiais sintetizados é ainda discutida quanto a temperatura. O difratograma do material Mn150_Água se assemelha ao obtido para o material Mn120_Água, no qual é possível notar picos bem definidos ligados a cristalinidade do material e, por sua vez, sem picos adicionais remetendo a impurezas.

Quando analisamos os materiais sintetizados em meio de anilina, é possível observar que ambos os materiais, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, apresentaram perfis semelhantes nos difratogramas, mostrando picos mais largos e menos definidos daqueles vistos para os materiais sintetizados em água, sendo indícios de uma menor cristalinidade. Isso pode ocorrer uma vez que a utilização de um solvente orgânico, como a anilina, pode favorecer o controle da morfologia e dos tamanhos de partícula, que por sua vez, pode acarretar em uma menor cristalinidade, observada pelos picos mais largos no difratograma (FAN *et al.* , 2023a; KHRAMTSOV *et al.* , 2024).

Pode-se observar que a divisão dos picos referentes aos planos $(2\ 2\ \bar{1})$ e $(2\ 2\ 1)$, assim como para os $(4\ 0\ 0)$ e $(0\ 2\ 2)$ não é bem definida nos materiais sintetizados em anilina. Isso possivelmente está relacionado com a transição de fase parcial monoclinico para cúbica, indicando, possivelmente uma mistura de fase monoclinica/cúbica (NGUYEN *et al.* , 2024; PENG *et al.* , 2023). Ainda assim, a fase monoclinica se mostra predominante, e de acordo com YAN *et al.* , (2020), uma estrutura monoclinica com simetria de rede reduzida implica em uma concentração de íon Na^+ maior na estrutura cristalina. Ao considerar a competição dos íons Na^+ e as moléculas de água intersticiais, uma estrutura rica em íons de sódio é benéfica para a eliminação de água cristalina e evitar defeitos nos cristais (LIU *et al.* , 2022; WANG *et al.* , 2022b).

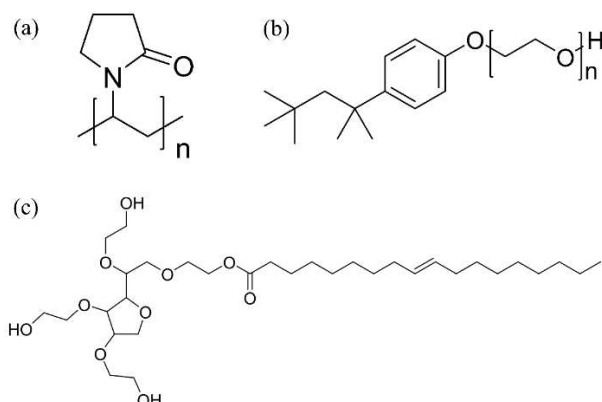
A **Figura 5.1(b)**, apresenta uma ampliação das regiões de $15 - 40^\circ$, na qual nota-se que os picos dos materiais sintetizados em anilina (Mn120_Anilina e Mn150_Anilina) estão deslocados para ângulos menores de 2θ , em comparação aos picos dos materiais sintetizados

em água (Mn120_Água e Mn150_Água). Esse deslocamento indica que existe um aumento nos parâmetros de célula, ocasionando uma expansão no volume da célula unitária (SHI *et al.* , 2024a). Adicionalmente, o aumento do volume da célula unitária pode melhorar o desempenho eletroquímico, uma vez que, está ligado a difusão de íons, na qual pode resultar em canais difusionais de íons-Na maiores, facilitando o transporte iônico durante o processo de inserção e extração dos íons (NGUYEN *et al.* , 2024; PENG *et al.* , 2023; SHI *et al.* , 2024a).

Como notado nos difratogramas, a utilização de anilina como solvente permitiu a obtenção de MnHCF cristalinos e sem impurezas, a partir do processo solvotermal. Sendo assim, a metodologia empregada para o Mn150_Anilina foi utilizada para avaliar o efeito de surfactantes na síntese de MnHCF. Se é sabido que a utilização de surfactantes, em sínteses por via úmida podem influenciar no crescimento de cristais. Isso ocorre uma vez que, esses aditivos possuem papel importante na coordenação com íons metálicos e na desaceleração da taxa de crescimento. Em diversos íons metálicos, vários surfactantes possuem diferentes habilidades quelantes e morfologias especiais podem ser obtidas ajustando suas categorias e quantidades. Por sua vez, os surfactantes também apresentam papéis fundamentais na formação de PBAs, como *i*) adsorvem seletivamente na superfície dos cristais, evitando aglomeração aleatória de partículas e assim, garantindo a obtenção de estruturas com morfologia uniforme; *ii*) protegem a estrutura de danos durante o processo de síntese e *iii*) impedem a oxidação de íons metálicos (DU; PANG, 2021; FAN *et al.* , 2023a; KHRAMTSOV *et al.* , 2024).

Comumente, os surfactantes utilizados incluem surfactantes não iônicos ou surfactantes iônicos (surfactantes catiônicos e aniônicos) para a síntese de PBAs. Os surfactantes empregados nas sínteses foram a polivinilpirrolidona (PVP) (**Figura 5.2(a)**), Triton x-100 (**Figura 5.2(b)**) e Tween 80 (**Figura 5.2(c)**), sendo que todos são surfactantes não iônicos. Essas espécies podem adsorver seletivamente no cristal e alterar sua taxa de crescimento, consequentemente, modificando a morfologia e o tamanho de partícula dos materiais (FAN *et al.* , 2023a).

Figura 5.2: Estrutura PVP (a), Triton x-100 (b) e Tween 80 (c).

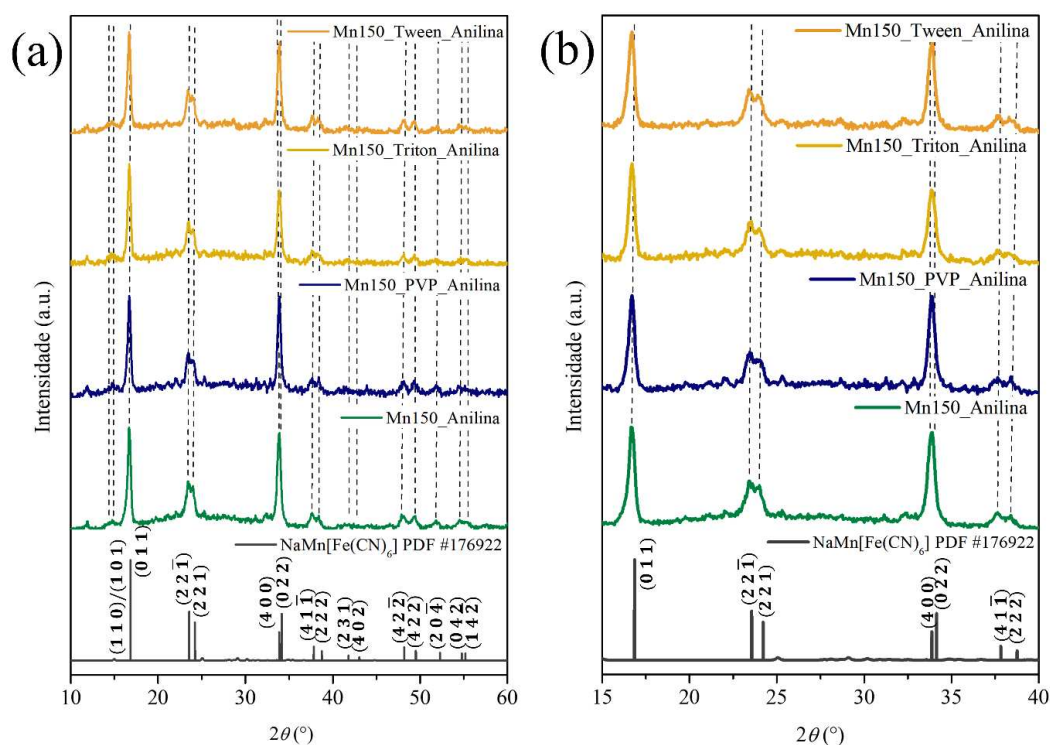


Sobre os surfactantes escolhidos *i)* a PVP é um polímero sintético e atóxico com um anel amida (**Figura 5.2(a)**) que permite a formação de ligações de hidrogênio tornando-o altamente solúvel em água e, também, em solventes orgânicos polares. Esse polímero é capaz de formar complexos com diferentes metais. Entretanto, apresenta a capacidade de absorver água até 40% do seu peso e organizar uma construção semelhante a um gel (ABBASPOUR *et al.*, 2021). *ii)* Já, o Triton x-100 (**Figura 5.2(b)**) contém uma cadeia hidrofílica, com 9-10 unidades de óxido de etileno, ligadas a um anel aromático com uma cadeia de hidrocarboneto ramificada. O grande grupo não polar do Triton x-100 aumenta as interações hidrofóbicas facilitando sua fixação à superfície, possibilitando o controle no tamanho de partícula e em morfologia micelar, além do mais, por sua natureza não iônica, e pela presença de poucos heteroátomos, sua interação com os íons acabam sendo menos eficientes (DISSANAYAKE *et al.*, 2024; PARRA *et al.*, 2020). *iii)* Por fim, o Tween 80 (**Figura 5.2(c)**) é um surfactante que contém polioximetileno, sua hidrofiliicidade se deve principalmente pelas ligações de hidrogênio formadas entre seus conjuntos hidrofílicos e moléculas de água. Ao contrário das micelas formadas por surfactantes iônicos, as micelas formadas por Tween 80 não sofrem a mesma repulsão eletrostática, seguindo uma concentração micelar crítica comparativamente baixa (CARTER; KELLY; JENKINS, 2023; TAHERIAN *et al.*, 2024).

Os difratogramas dos materiais sintetizados, Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina, podem ser vistos na **Figura 5.3(a)**. Evidentemente, os difratogramas apresentaram semelhança nos picos, indicando que os materiais possuem a mesma estrutura cristalina, podendo ser indexadas a fase monoclinica (PDF #176922) com grupo espacial $P21/n$ e, adicionalmente, não apresentaram impurezas. Não foi possível notar diferenças significativas entre os difratogramas para os materiais sintetizados

sem e com surfactante. Todos os difratogramas apresentaram picos bem definidos e largos. Assim como os demais materiais obtidos me meio de anilina, alguns picos, já mencionados anteriormente, se encontram menos visíveis, indicando uma transição de cúbica para monoclinica, **Figura 5.3(a)** (NGUYEN *et al.* , 2024; PENG *et al.* , 2023). Por fim, é possível notar um deslocamento nos picos de difração para menores valores de 2θ , dos materiais Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina em comparação ao material Mn150_Anilina, **Figura 5.3(b)**, indicando uma possível expansão das células unitárias (SHI *et al.* , 2024a) dos materiais na ordem Mn150_Anilina < Mn150_PVP_Anilina < Mn150_Triton_Anilina < Mn150_Tween_Anilina.

Figura 5.3: (a) Difratogramas dos materiais Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina, (b) ampliação dos difratogramas na região de 15 a 40 .



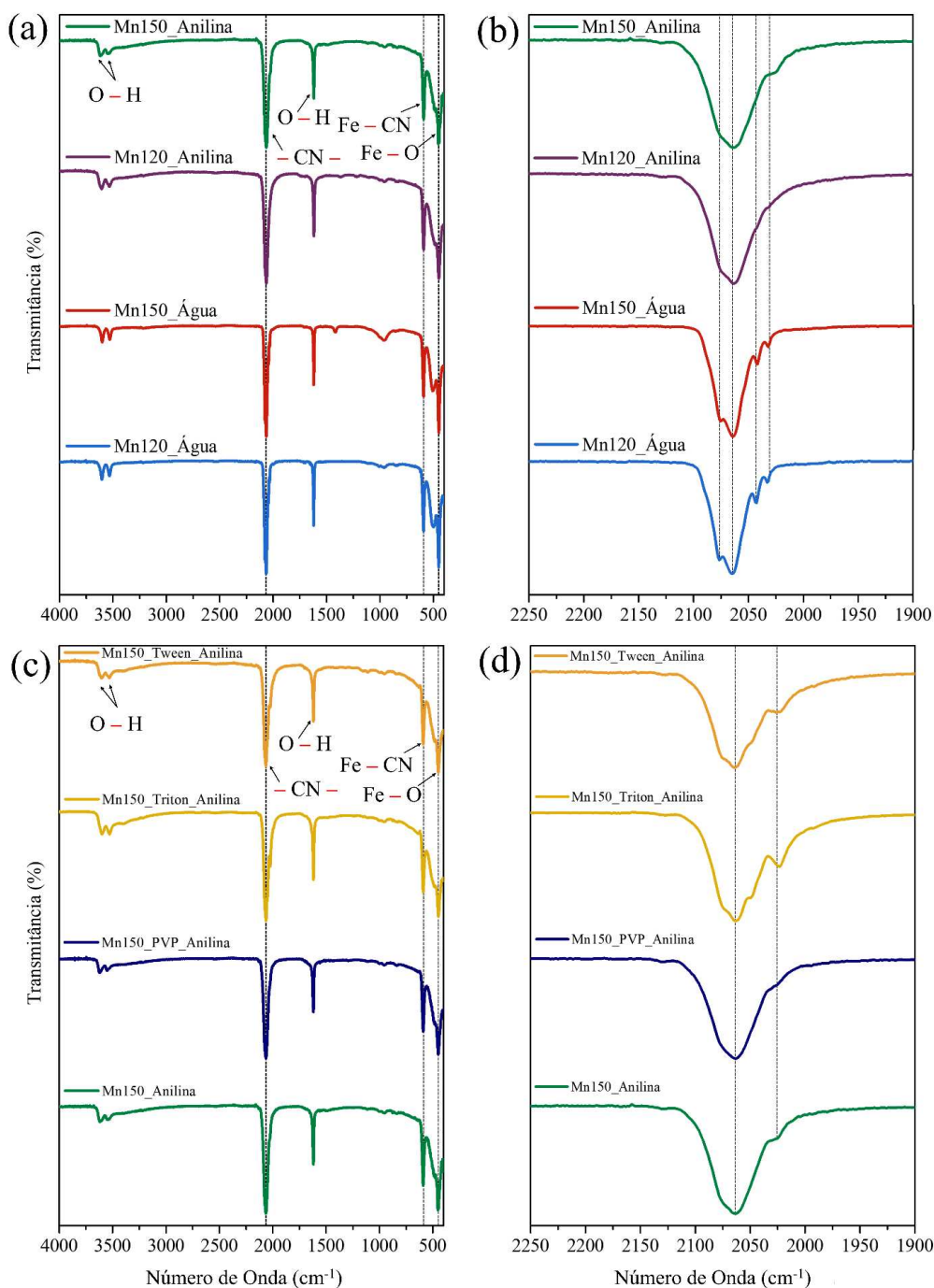
A utilização dos surfactantes, combinada a síntese solvotermal em anilina, permitiu obter PBAs com estrutura monoclinica sem sofrer alterações. Assim, para compreender melhor a estrutura dos materiais foi realizada análise de FTIR.

5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR é amplamente utilizada para a investigação de propriedades estruturais e as interações intermoleculares em diversos materiais. Os resultados das análises permitem

identificar mudanças estruturais e químicas, fornecendo informações essenciais sobre o comportamento do material obtido. Os espectros FTIR dos materiais sintetizados são apresentados na **Figura 5.4**.

Figura 5.4: Espectros FTIR (a) Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água, Mn120_Água e (b) ampliação dos espectros na faixa de 2250 a 1900 cm^{-1} (c) Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina e (d) ampliação dos espectros na faixa de 2250 a 1900 cm^{-1} .



O material Mn120_Água (**Figura 5.4(a)**) apresentou pico de alta intensidade na região de 2080 cm^{-1} a 2150 cm^{-1} que pode ser atribuído à vibração típica do alongamento do cianeto [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$]. Os modos de vibração na região de baixo número de onda, comumente, refletem aos baixos níveis vibracionais de ligações de íons metálicos (YU *et al.*, 2021; ZENG *et al.*, 2021). Já, os picos observados na região de número de onda de 400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} podem ser atribuídos aos modos vibracionais das bandas de Fe–C≡N, de baixo *spin* (campo forte). Enquanto, os dois picos próximos a 480 cm^{-1} podem corresponder à ligação C≡N–Mn, dos modos de alongamento e flexão de água ($\delta\text{H}_2\text{O}$), que podem ser afetadas pela água estrutural (água coordenada e da água zeolítica) (SONG *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2020). Além disso, os três picos de absorção de fraca intensidade em 1620,27 cm^{-1} , 3603,18 cm^{-1} e 3532,77 cm^{-1} são atribuídos a padrões de vibração típicos dos grupos hidroxila (O–H) (FENG *et al.*, 2019; YAN *et al.*, 2023). Outro pico, observado em 1620,27 cm^{-1} está de acordo com a vibração de flexão O–H da água intersticial. E por fim, os picos em 3603,18 cm^{-1} e 3532,77 cm^{-1} podem ser associados à vibração de alongamento O–H da água adsorvida (YAN *et al.*, 2023; ZHAO *et al.*, 2019).

A ampliação da região ao redor do pico de absorção na região atribuída à vibração típica de alongamento do cianeto [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$] é mostrada na **Figura 5.4(b)** e seu desdobramento pode estar relacionado a presença de metais em diferentes estados de oxidação ligados ao cianeto. Os picos mostrados em torno de 2033,05 cm^{-1} , 2042,70 cm^{-1} e 2076,45 cm^{-1} sugerem que o CN está ligado a $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, e $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, respectivamente (FAN *et al.*, 2022; NWAMBA *et al.*, 2019).

O espectro FTIR do material Mn150_Água apresentou perfil semelhante com o do material Mn120_Água. Os picos dos modos de vibração atribuídos ao alongamento do cianeto [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$] e aos modos vibracionais das bandas Fe–C≡N e C≡N–Mn não apresentaram deslocamento significativo.

Os espectros para as amostras sintetizadas em anilina, também são mostrados na **Figura 5.4(a)**. O perfil do material Mn120_Anilina é semelhante ao dos demais, no qual é visto os modos de vibração típica de alongamento do cianeto [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], assim como os modos vibracionais das bandas Fe–C≡N e C≡N–Mn e, adicionalmente, não apresentaram deslocamento. O pico na região de 1620 cm^{-1} também é associado a vibração de flexão O–H da água intersticial, indicando que os materiais sintetizados nessas condições também apresentaram água em sua composição. Os picos para Mn120_Anilina também se encontram

nas mesmas regiões do que aqueles encontrados para os materiais sintetizados em água. Não são notados picos relacionados a impurezas ou de anilina nas amostras.

Ainda analisando os materiais Mn150_Anilina e Mn120_Anilina, o pico na região de 2080 cm^{-1} a 2150 cm^{-1} , ampliado na **Figura 5.4(b)** e atribuído ao típico modo vibracional de alongamento do cianeto no esqueleto $\text{Fe}[(\text{CN})]_6$, não mostrou deslocamento comparado aos materiais sintetizados em água. No entanto, os picos adicionais, relacionados a ligação do grupo CN a $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, e $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$, sofreram alteração no seu perfil, sendo apresentados como um ombro presente na banda do modo vibracional e o material Mn150_Anilina mostrou o deslocamento desse ombro para a região de menor número de onda, devido ao estado de oxidação do íon metálico presente na ligação (FAN *et al.*, 2022; NWAMBA *et al.*, 2019).

Os espectros dos materiais sintetizados com surfactantes são apresentados na **Figura 5.4(c, d)**. Todos os materiais apresentaram espectros semelhantes ao material Mn150_Anilina, com pico característico típico do alongamento do cianeto [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$] próximo ao número de onda de 2050 cm^{-1} e picos na região de 1620,27 cm^{-1} , 3603,18 cm^{-1} e 3532,77 cm^{-1} relacionados ao modo de vibração do grupo O–H dos modos de alongamento e flexão de água ($\delta\text{H}_2\text{O}$). Além disso, os picos relacionados aos modos vibracionais das bandas Fe–C \equiv N e C \equiv N–Mn foram identificados na região de 400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} (SONG *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2020). Por fim, a ampliação dos espectros, **Figura 5.4(b)**, mostram um perfil semelhante ao já observado para o Mn150_Anilina, sendo um indício de que a adição de surfactantes na síntese não alterou a estrutura do material de maneira significativa.

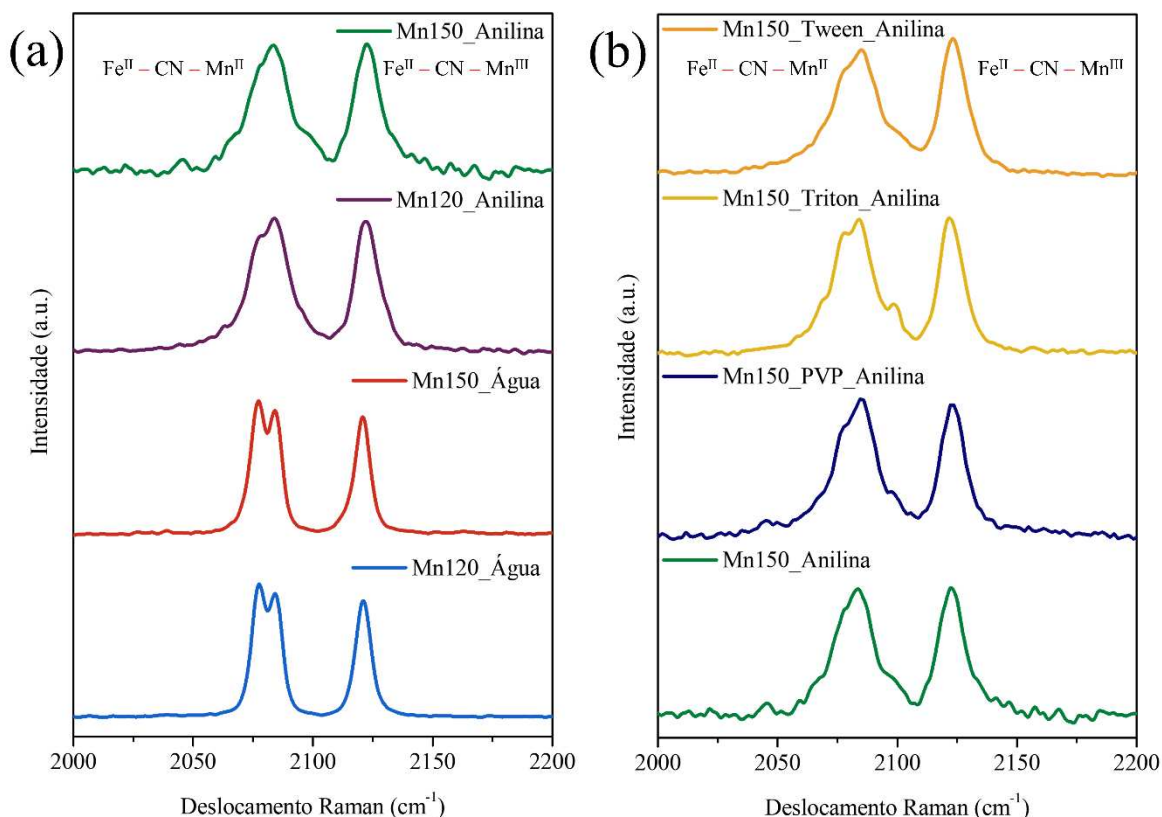
Com intuito de compreender ainda mais a estrutura e as propriedades químicas dos materiais sintetizados, foram realizadas as análises de espectroscopia Raman.

5.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que complementa a técnica FTIR, capaz de investigar as interações eletrônicas e estruturais de materiais. O efeito Raman pode ser explicado de modo clássico, como a interação do campo elétrico da luz com as vibrações das moléculas em um meio (GUIMARÃES, 2011). A espectroscopia Raman pode ser empregada para estudar o estado de valência do metal de transição na estrutura dos PBAs, uma vez que, a frequência do modo vibracional do estiramento CN ($\text{M}_1\text{--C}\equiv\text{N--M}_2$) é sensível ao estado de oxidação do metal coordenado (BOMMIREDDY *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2017).

Os espectros Raman dos materiais obtidos apresentam perfil com picos característicos da ligação $M_1-C\equiv N-M_2$ na região de 2050 cm^{-1} a 2150 cm^{-1} , **Figura 5.5**.

Figura 5.5: Espectros Raman (a) Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água, Mn120_Água e (b) Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina.



Os materiais Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina são mostrados na **Figura 5.5(a)**. É possível notar três picos nítidos em Mn120_Água e Mn150_Água, que correspondem às vibrações de estiramento do grupo $C\equiv N$. As vibrações de estiramento desse grupo são sensíveis ao estado de oxidação do metal coordenado, assim, quando o cianeto é coordenado a M^{2+} os picos são visíveis em comprimentos de onda mais baixos e quando coordenado a M^{3+} , esses picos deslocam para comprimentos de onda mais altos (HAIGHT; SCHWARTZ; LILGA, 1999; HUANG *et al.*, 2017; SAMAIN *et al.*, 2013; SHEN *et al.*, 2018).

Se é sabido que a frequência do estiramento CN depende principalmente da coordenação dos íons TM circundados por ligantes de cianeto e aumenta com o aumento da carga (BOMMIREDDY *et al.*, 2021). De acordo com TANG *et al.*, (2020) e YOU *et al.*, (2014)

na região 2050 – 2150 cm^{-1} , os picos encontrados podem ser atribuídos as vibrações que correspondem ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ quando ligadas a Fe^{2+} e Mn^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{3+} . O cianeto coordenado ao estado de menor valência exibe posições de comprimento de onda mais baixos enquanto os coordenados ao estado de maior valência exibe posições em comprimento de onda mais alto. Além disso, SUEMOTO *et al.*, (2009) afirmam que a propriedade única da espectroscopia Raman pode discriminar a distribuição dos estados de valência do par $\text{Fe}^{2+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}^{3+}$ e possivelmente $\text{Fe}^{3+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}^{3+}$.

Notoriamente, a síntese em anilina dos materiais Mn120_Anilina e Mn150_Anilina provocou mudanças no perfil dos picos no espectro Raman. É possível notar, que os materiais apresentaram picos mais largos e menos definidos em comparação com os materiais Mn120_Água e Mn150_Água, mostrando que a interação da água como solvente, promove uma maior interação e distribuição homogênea dos estados de oxidação dos íons metálicos, corroborando também com a cristalinidade observada nos difratogramas do material já mencionada anteriormente (BOMMIREDDY *et al.*, 2021; YOU *et al.*, 2015). Esse comportamento corrobora com as mudanças perceptíveis nos difratogramas de raios X e nos espectros FTIR.

Ademais, os PBAs contendo manganês, os íons Mn^{2+} e Mn^{3+} coexistem e essas diferentes espécies iônicas podem acarretar variações na interação com o grupo cianeto. Além disso, os íons Mn^{3+} , que se coordenam ao N do cianeto, e estão em um campo fraco, possui configuração eletrônica d^4 , de *spin* alto em um campo octaédrico, com configuração $t_{2g}^3e_g^1$. Isso, no caso dos PBAs, apresentam orbitais e_g semipreenchidos levando a uma distorção Jahn-Teller (JT), resultando em diferentes frequências vibracionais nos espectros Raman. Essa distorção leva a mudança de um ambiente octaédrico (O_h) para tetragonal (D_{4h}), sendo assim, as diferenças observadas nos espectros podem ser atribuídas a distorções estruturais causadas por esse efeito (BARLOW *et al.*, 2022; BOSTRÖM *et al.*, 2024). A desordem estrutural causada pelas variações das espécies iônicas do átomo de Mn pode resultar em modos vibracionais ligeiramente deslocados, assim como, diferentes proporções de Mn^{2+} e Mn^{3+} causam pequenas variações de energia no modo vibracional das ligações CN (ITAYA; TAKA; TOSHIMA, 1982; TANG *et al.*, 2020). Para ITAYA; TAKA; TOSHIMA, (1982) e LI *et al.*, (2019), a presença dos íons de manganês podem exibir modos vibracionais adicionais ou ombros no espectro Raman devido à coexistência dos estados redox do metal.

Ainda, segundo BOMMIREDDY *et al.*, (2021) a temperatura da síntese pode influenciar a intensidade das vibrações características dos PBAs. Os picos do material Mn150_Água mostram uma diminuição na intensidade das vibrações em relação ao material Mn120_Água. Essa tendência segue para os materiais Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, mostrando que a alta temperatura pode acarretar a diminuição da intensidade das vibrações dos íons TM ligado ao grupo cianeto. O perfil dos espectros Raman dos materiais, correlacionando as intensidades de vibração, podem ser vistos no **Apêndice A**.

As amostras sintetizadas com a adição de surfactante, **Figura 5.5(b)**, exibiram um perfil semelhante a amostra Mn150_Anilina. É relatado em outros trabalhos que a utilização de surfactantes, como os não iônicos utilizados, podem alterar o ambiente químico em torno dos complexos, influenciando a rigidez e a simetria das ligações, conseqüentemente, afetando também os espectros Raman (DU; PANG, 2021; FAN *et al.*, 2023a; KHRAMTSOV *et al.*, 2024). As amostras utilizando surfactantes apresentam em seus espectros ombros mais evidentes em torno de 2100 cm^{-1} , sugerindo que a utilização dos surfactantes afetou a estrutura dos materiais, e possivelmente o estado de oxidação dos metais, que também podem ser perceptíveis nos espectros FTIR.

A presença desses ombros pode estar associada a desordem causada pelo efeito da distorção JT devido a diminuição de sua simetria, ocasionado pela quebra de degenerescência dos orbitais d em um campo D_{4h} , que resultam em diferentes frequências vibracionais visivelmente mostradas em espectros Raman (BARLOW *et al.*, 2022; BOSTRÖM *et al.*, 2024). Para NWAMBA *et al.*, (2019) a presença desse ombro em comprimento de onda mais baixo no espectro, está relacionada a forte presença dos estados de oxidação dos metais ligados ao grupo CN.

Adicionalmente, os materiais Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina apresentaram intensidades de vibrações maiores em relação ao material Mn150_Anilina, essa diferença de intensidade pode ser justificada pela influência das propriedades dos surfactantes em adsorverem seletivamente na superfície dos cristais controlando a cristalinidade do mesmo (DU; PANG, 2021; FAN *et al.*, 2023a; KHRAMTSOV *et al.*, 2024). O perfil dos espectros Raman dos materiais, correlacionando as intensidades de vibração, podem ser vistos no **Apêndice A**.

A presença de um ou mais picos podem ser observadas pelas deconvoluções de cada pico identificado no espectro. A utilização do modelo Voigt, combinação de perfis Lorentziano e Gaussiano, é ideal para utilizar em materiais como o Azul da Prússia, capaz de fornecer representação precisa dos picos Raman (PRASANNA NAGA PUNEETH *et al.* , 2024). Os múltiplos componentes presentes nos espectros sugerem que a estrutura do material é influenciada pelas condições de síntese. Foi possível observar quatro picos para os materiais sintetizados em anilina, no entanto, os materiais sintetizados em água apresentaram apenas três picos (**Apêndice B**), como já observados anteriormente. Os picos I e II, como já relatado anteriormente, podem ser associados as ligações de cianeto com os íons Mn^{2+} , em baixo comprimento de onda, já o pico III é associado aos íons Mn^{3+} ligados ao cianeto, identificados em comprimento de onda mais alto. Já o pico IV, evidenciado como um ombro nos espectros dos materiais sintetizados em anilina, está associado às vibrações da ligação CN em ambiente químico mais simétricos ou interações com Na^+ (BOSTRÖM *et al.* , 2024; CATTERMULL; PASTA; GOODWIN, 2021; HARBOURNE *et al.* , 2024; TANG *et al.* , 2020; YOU *et al.* , 2014).

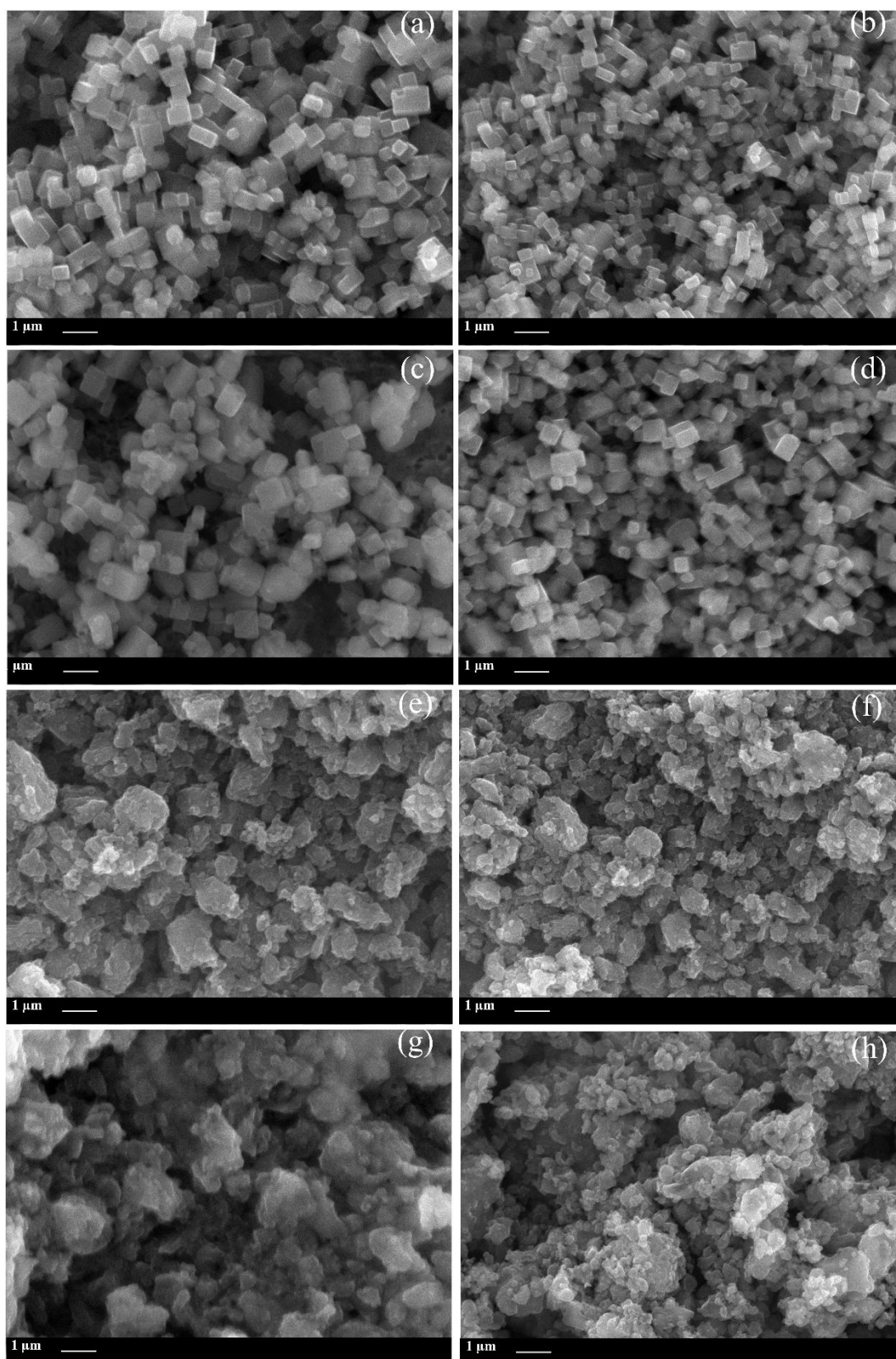
Para ajudar a compreender a morfologia dos materiais, foram realizadas imagens das amostras sintetizadas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) (*Scanning Electron Microscopy – SEM*) é uma técnica empregada para observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos em uma escala de nanômetro (nm) a micrômetro (μm) em estado sólido. Nessa técnica, são obtidos sinais, a partir da irradiação de um feixe de elétrons finamente focados, que são capazes de serem varridos pela superfície para formar imagens. Através da emissão desses sinais, que podem ser produzidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra incluindo elétrons secundários e retroespalhados, é possível observar a morfologia, topografia de superfície e etc. (GOLDSTEIN *et al.* , 2003).

A análise MEV das amostras sintetizadas foram realizadas para compreender suas propriedades morfológicas, e as imagens obtidas são mostradas na **Figura 5.6**.

Figura 5.6: Imagens de MEV (a) e (b) Mn120_Água; (c) e (d) Mn150_Água; (e) e (f) Mn120_Anilina e (g) e (h) Mn150_Anilina com magnificação de 10.000 a 15.000 kx.



A amostra Mn120_Água, (**Figuras 5.6(a,b)**) mostra partículas com morfologia micrométrica e em forma de cubos. Os cristais consistem em cubos uniformes com bordas afiadas e face plana, como as obtidas por LIU *et al.* , (2010). Ademais, as partículas cúbicas relativamente uniformes, mostram distribuição homogênea. Adicionalmente, pode-se notar pequenos defeitos em algumas partículas. A amostra Mn150_Água (**Figuras 5.6(c,d)**), seguiu o mesmo padrão apresentado para a amostra Mn120_Água, com tamanho de partícula regulares e uniformes, com partículas exibindo forma cúbica com faces planas (LIU *et al.* , 2010).

Notoriamente, com a mudança do solvente utilizado para obtenção dos MnHCF de água para anilina houve uma mudança significativa na morfologia das partículas e em seu tamanho, como mostradas nas **Figuras 5.6(e,f)** e a **Figuras 5.6(g,h)**. Os materiais aparecem como partículas irregulares com tamanhos variados. Porém, as partículas observadas não podem ser claramente distinguidas entre partículas individuais ou aglomerados de partículas menores.

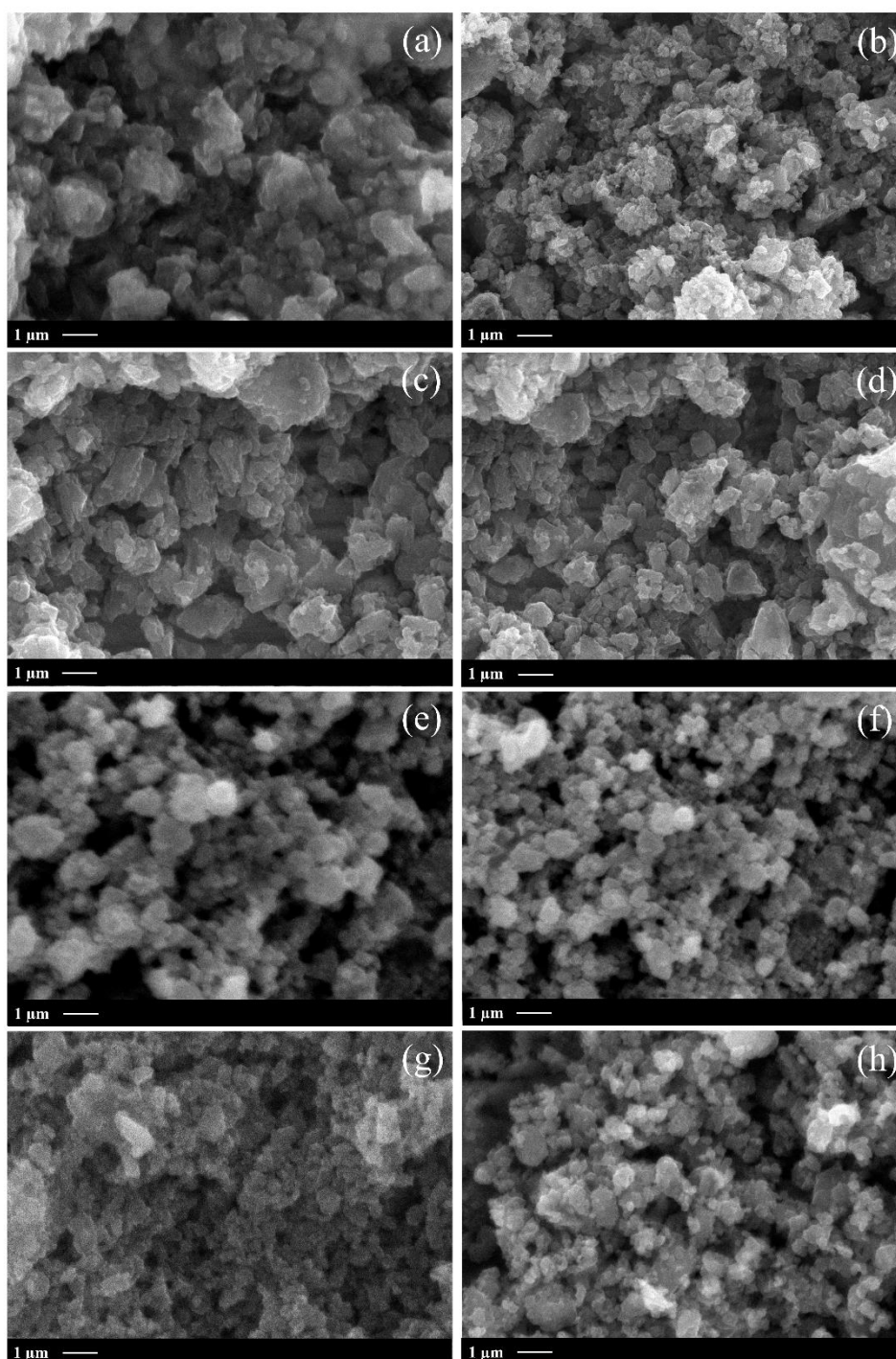
Nesse ponto vale ressaltar a diferença dos processos de nucleação, crescimento de partícula e direcionamento preferencial das faces das partículas para os materiais sintetizados em água e anilina. Na síntese realizada em água, as próprias moléculas de água podem servir como direcionadores no crescimento dessas partículas, ao interagirem com as espécies de manganês, no cristal, além disso, os íons de cloreto também podem favorecer um certo direcionamento. Isso favoreceria a obtenção de partículas com morfologia homogênea, porém, sem um controle da nucleação e na taxa de crescimento dessas partículas, levando as espécies obtidas a apresentarem tamanhos micrométricos (BORNAMEHR *et al.* , 2023; LI *et al.* , 2023). Já, para a síntese realizada em anilina, é esperado a formação de complexos $[Mn(anilina)_n]^{2+}$ o que limitaria a concentração de manganês livre em solução para formação do PBA. Com isso, a taxa de crescimento das partículas deve ser menor e com uma alta taxa de nucleação, as partículas deveriam apresentar menor tamanho em relação as partículas sintetizadas em água, porém isso também será dependente do tempo e da temperatura empregados na síntese. Entretanto, o controle morfológico ainda não é claro (EL MOUSLY *et al.* , 2022; LUO *et al.* , 2021; NIE *et al.* , 2019).

Na sequência, as sínteses em anilina a 150 °C foram realizadas, com o uso de três surfactantes, PVP, Triton e Tween. Esses surfactantes desempenham papel fundamental na morfologia do material durante a síntese de PBAs, uma vez que adsorvem seletivamente em superfícies dos cristais, de modo específico, no qual podem evitar aglomerações aleatórias de partículas (DU; PANG, 2021; KHRAMTSOV *et al.* , 2024). Um fato importante é que, os

surfactantes não iônicos também adsorvem seletivamente aos cristais e, com isso, alteram a sua taxa de crescimento, que por conseguinte, modificam a morfologia e o tamanho de partícula dos materiais (FAN *et al.* , 2023a). Entretanto, existem outros fatores que podem influenciar a morfologia final do material ao se adotar agentes surfactantes.

Levando em consideração a teoria de ácido-base de Pearson, o Mn^{2+} é considerado um ácido duro, sendo assim, a estabilidade do complexo final depende da base a qual o Mn^{2+} irá se ligar. Se é sabido que as interações preferenciais são aquelas que acontecem entre base e ácido de mesma classificação, ou seja, no caso do Mn^{2+} , ele terá preferência em fazer ligações com bases duras (SIGEL *et al.* , 1969). No caso dos surfactantes empregados, PVP, Triton e Tween, todos apresentam heteroátomos duros, O e N, assim como a anilina, o que favoreceria interações do manganês com todas as espécies. As imagens dos materiais sintetizados com a adição de surfactante são apresentadas na **Figura 5.7**, em comparação com a síntese do material sem a utilização de surfactante.

Figura 5.7: Imagens de MEV (a) e (b) Mn150_Anilina; (c) e (d) Mn150_PVP_Anilina; (e) e (f) Mn150_Tween_Anilina e (g) e (h) Mn150_Triton_Anilina com magnificação de 10.000 a 15.000 kx.



Ao observar a **Figura 5.7(a,b)** nota-se o que aparentam ser partículas aglomeradas em variadas dimensões e com morfologia irregular. Ao se utilizar PVP na rota sintética (**Figura 5.7(c,d)**), parece resultar em partículas irregulares, porém com uma distribuição de tamanho de

partícula melhor, apesar de um maior tamanho e com menor grau de aglomeração. Já, a utilização de Tween 80 (**Figura 5.7(g,h)**) na síntese do material, promoveu a formação de partículas com maior grau de uniformidade morfológica e de homogeneidade na distribuição no tamanho de partícula. Por fim, a utilização de Triton x-100 (**Figura 5.7(e,f)**), mostra uma contribuição menor para a dispersão das partículas, levando a formação de partículas com morfologia mais irregulares e uma distribuição de tamanho mais heterogêneo.

O papel na morfologia e no controle de crescimento de partículas dos materiais sintetizados é um fator complexo de ser discutido, uma vez que no presente trabalho só foi utilizado uma concentração desses surfactantes. Dessa maneira, o real efeito dos surfactantes no material final não pode ser definido com clareza. Porém, uma especulação que pode ser feita é que, apesar da baixa quantidade de agente surfactante, cada um tem uma capacidade distinta de interagir com o cátion de manganês durante o processo reacional. O PVP, como se é sabido, pode interagir de maneira bidentada, a partir do N e do O, essa interação favorece a estabilidade dos cátions metálicos, influenciando diretamente o processo de nucleação e crescimento das partículas, na qual ao formar essas ligações com os cátions, reduz a energia necessária para a nucleação, favorecendo a formação de partículas menores. Além disso, a interação bidentada cria uma “película protetora” evitando a aglomeração e permitindo crescimento controlado das partículas, o que favorece a formação de espécies relativamente estáveis (SOLTANI *et al.*, 2012).

O Tween pode apresentar a capacidade de formar espécies quelantes, os grupos funcionais presentes na estrutura complexa do Tween conferem a ele propriedades quelantes que influenciam diretamente a nucleação e o crescimento de partículas. Durante a síntese, o Tween pode interagir com os cátions metálicos presentes na solução, estabilizando-os temporariamente e reduzindo a velocidade de precipitação. Tal estabilização, permite que os cátions sejam incorporados de maneira controlada no material em formação, contribuindo para a formação de partículas com distribuição uniforme e homogênea, que também favorece a formação de espécies complexas estáveis (PACKER; BERSTEN, 1977; XIONG; PENG; ZHANG, 2023).

Sendo assim, nesses dois casos, a taxa de crescimento de partículas poderia ser levemente mais controlada do que a síntese sem surfactante, resultando em morfologias mais homogêneas, como visto nas microscopias. Por outro lado, o surfactante Triton, apresenta uma estrutura que não favorece a formação de complexos de alta estabilidade, o que não afetaria de

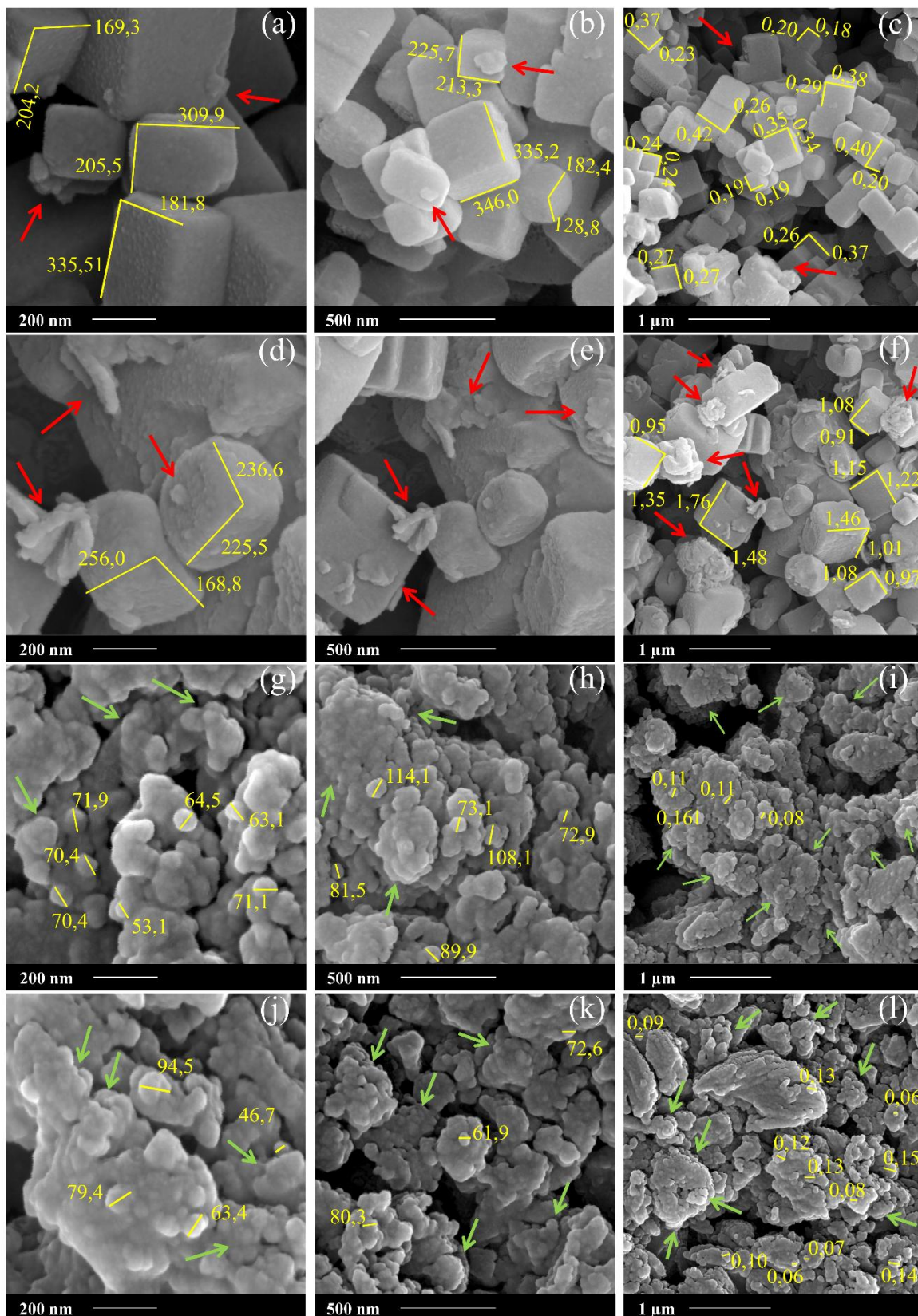
maneira significativa a morfologia do material final, como observado no MEV. O Triton, na maioria dos casos, atua principalmente como estabilizador físico, reduzindo a aglomeração de partículas, no entanto, não influencia significativamente os processos de nucleação e crescimento de partícula. A morfologia do material, nesses casos, pode permanecer relativamente inalterada devido à natureza predominantemente física das interações proporcionadas pelo Triton (CHEN *et al.* , 2022; MERINO *et al.* , 2013; NEERAJA; HIMA BINDU, 2021; XIONG; PENG; ZHANG, 2023). Porém, não é possível identificar, no presente momento, se a quantidade de surfactante utilizado é suficiente para que ocorram as interações esperadas, levando em consideração que haverá uma competição com as moléculas de anilina e a estabilidade dessas espécies com os íons de manganês não foram avaliadas aqui.

É possível dizer que, a utilização dos surfactantes nas sínteses, influenciou a morfologia dos materiais, assim como a utilização de anilina como solvente, no entanto, para afirmações mais concretas a respeito da morfologia e do tamanho das partículas dos materiais foram realizadas análises através da técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG).

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) (*Field-Emission-Gun* – FEG) foi utilizada para estudar com mais detalhes os materiais sintetizados. Essa técnica avançada foi capaz de oferecer imagens mais detalhadas das amostras fornecendo mais informações sobre a morfologia e tamanho de partículas dos materiais sintetizados. As imagens FEG, obtidas das amostras sintetizadas, são mostradas na **Figura 5.8**.

Figura 5.8: Imagens FEG Mn120_Água (a-c); Mn150_Água (d-f); Mn120_Anilina (g-i) e Mn150_Anilina (j-l) com magnificações de 75 kx, 175 kx e 300 kx.



As imagens exibem partículas em escala nanométrica (nm) e micrométrica (μm). Nas análises foram utilizadas 30 keV e a utilização de ampliações de 75 kx, 175 kx e 300 kx. A amostra de Mn120_Água (**Figura 5.8(a-c)**), mostram partículas com facetas bem definidas e apresentando morfologia definida de natureza cristalina (KJELDGAARD *et al.*, 2021). As partículas na amostra consistem em cubos com bordas definidas e face plana, como já destacado por LIU *et al.*, (2010) e como visto nas imagens de MEV. Adicionalmente, as partículas cúbicas irregulares e uniformes, com seu tamanho variando de centenas de nanômetros a mais de 1 μm , mostram distribuição homogênea. As setas vermelhas destacam deformidades e defeitos nas partículas, causados pela baixa agregação, indicando que a nucleação das partículas e o crescimento está moderadamente controlado (WANG *et al.*, 2022b, 2023).

As imagens da amostra Mn150_Água (**Figura 5.8(d-f)**) também mostram partículas com morfologias definidas e facetadas, no entanto, há uma diminuição na uniformidade entre a morfologia das partículas e no seu tamanho. Essa variação pode ter sido causadas pela rápida precipitação e nucleação das partículas, como já destacado anteriormente por WANG *et al.*, (2023). Esse efeito está ligado a maior temperatura que promove o aumento do crescimento das partículas, no entanto, isso acarreta a aceleração da taxa de nucleação secundária, que consiste na formação de novos núcleos de cristais (ou partículas) em um material em que a formação de cristais já existem, ocasionando uma maior aglomeração de partículas (CHEN *et al.*, 2024a). Em comparação com o material Mn120_Água, elas apresentam ligeira similaridade entre si.

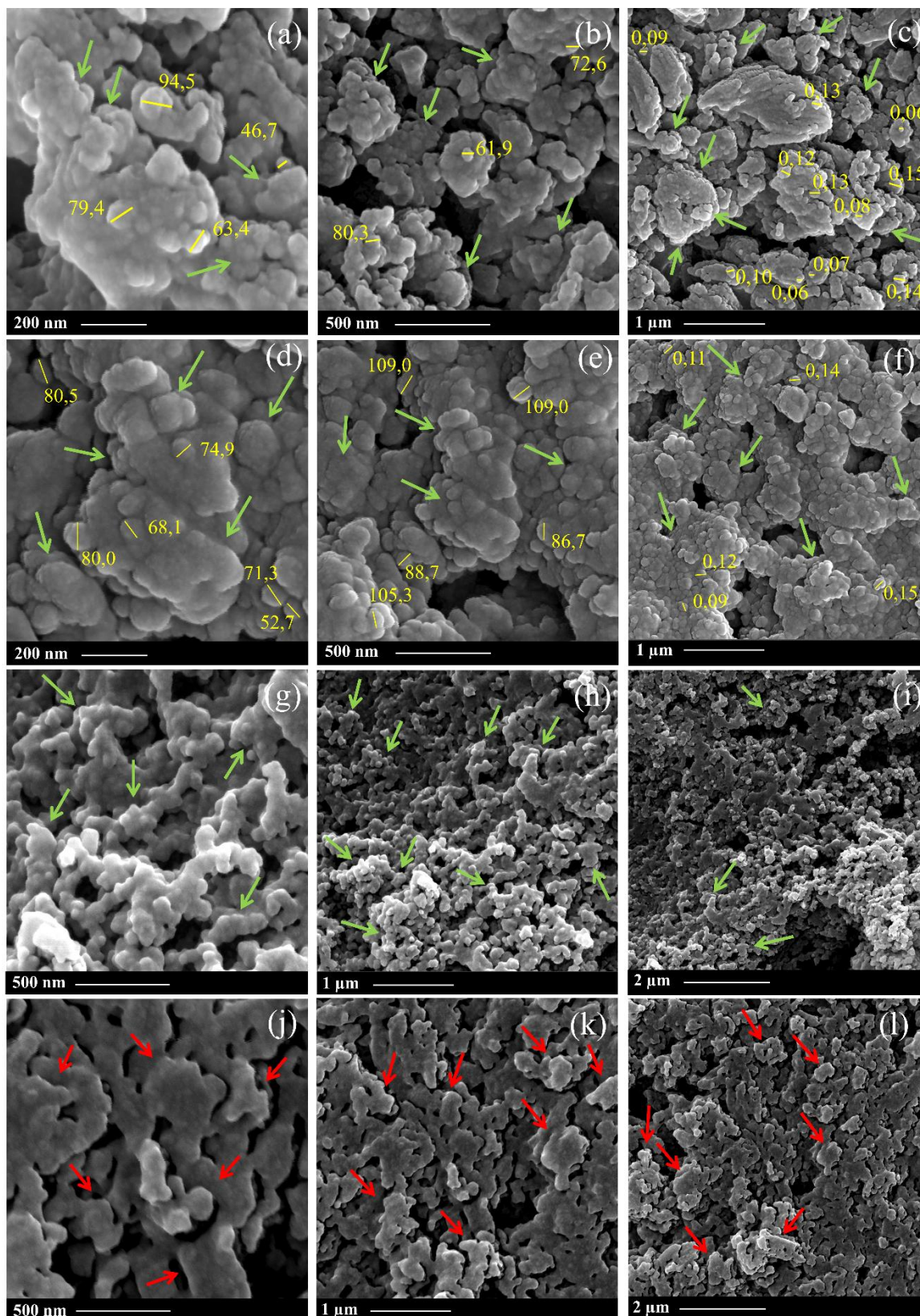
A **Figura 5.8(g-i)** mostra as imagens FEG do material Mn120_Anilina, nota-se partículas nanométricas interconectadas em aglomerados submicrométricos. Essas partículas são arredondadas estão em uma escala variando de dezenas a centenas de nanômetros, mas ainda assim aglomeradas, sugerindo uma maior agregação de partículas e reorganização estrutural, em comparação com as partículas sintetizadas em água (YAN *et al.*, 2020). As setas em verde indicam alguns locais nos quais as nanopartículas arredondadas estão aglomeradas.

O aumento da temperatura em Mn150_Anilina (**Figura 5.8(j-i)**) sugere a intensificação dos efeitos observados na síntese em 120 °C, que promove a nucleação rápida e limitando o crescimento de partículas, esse efeito já foi destacado por CHEN *et al.*, (2024a) anteriormente. As imagens mostram partículas com tamanhos menores e mais arredondadas, no entanto, com um aumento na densidade de partículas agregadas, indicadas pelas setas verdes. O aumento da temperatura provocou uma maior fusão entre as partículas, que continuam conectadas. Para

esse material, essas estruturas arredondadas são mais parecidas com rugosidades na superfície de partículas maiores, submicrométricas (LIU *et al.*, 2022; WANG *et al.* , 2022b).

As sínteses dos materiais com adição de surfactantes também foram avaliadas pela técnica MEV-FEG, **Figura 5.9**.

Figura 5.9: Imagens FEG Mn150_Anilina (a-c); Mn150_Tween_Anilina (d-f), com magnificações de 75 kx, 175 kx e 300 kx e Mn150_Triton_Anilina (g-i) e Mn150_PVP_Anilina (j-l) com magnificações de 40 kx, 75 kx e 175 kx.



Durante as análises, foram utilizadas 30 keV com magnificações de 75 kx, 175 kx e 300 kx para as imagens identificadas de a-f. Para as imagens de g-l, as magnificações aplicadas foram de 40 kx, 75 kx e 175 kx, uma vez que, nas magnificações iniciais, a análise das imagens não era viável. Conforme mencionado anteriormente, a amostra Mn150_Anilina (**Figura 5.9(a-c)**) apresenta partículas micrométricas compostas por rugosidades arredondadas. Entretanto, observa-se um aumento na densidade de partículas agregadas e de menores dimensões, como indicado pelas setas verdes. Essa condição favorece a aceleração das reações químicas, que, embora possa ocorrer sem um controle rigoroso, promovem a formação de partículas pequenas e altamente agregadas, conforme reportado por LIU *et al.* , (2022) e WANG *et al.* , (2022b).

Ao se utilizar Tween 80 (**Figura 5.9(d-f)**) na síntese do material, observa-se a formação de agregados maiores com uma melhor homogeneidade na distribuição do tamanho das partículas, e rugosidades com dimensões inferiores a 100 nm. As imagens revelam uma maior uniformidade em comparação ao material Mn150_Anilina. As setas verdes destacam algumas regiões de aglomeração das partículas primárias. Por outro lado, ao empregar Triton x-100 na síntese (**Figura 5.9(g-i)**), verifica-se uma maior fusão entre as partículas do PBA, resultando em uma morfologia diferente dos demais materiais. Nesse material nota-se a formação de redes interconectadas de maneira tridimensional. Nesse caso, o material apresenta uma menor rugosidade, comparado aos citados anteriormente. Por fim, a utilização de PVP na rota sintética (**Figura 5.9(j-l)**) demonstra uma morfologia em rede, similar a observada para o material sintetizado com Triton x-100. Porém, a superfície do material se torna lisa, sem a presença das rugosidades observadas nas demais amostras.

Vale ressaltar que para uma melhor compreensão do real papel do solvente e dos surfactantes na morfologia e no crescimento das partículas um estudo sistemático deve ser feito. Nesse processo, a variação no tempo de síntese e concentração dos reagentes permitiria observar como cada um desses influencia nos fatores citados, ao observar cada etapa da formação das partículas.

Outro fato importante é que para compreender como estão conectadas as partículas primárias em alguns dos materiais é necessário o uso de técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esse estudo será feito em outra oportunidade, com a continuação do presente projeto.

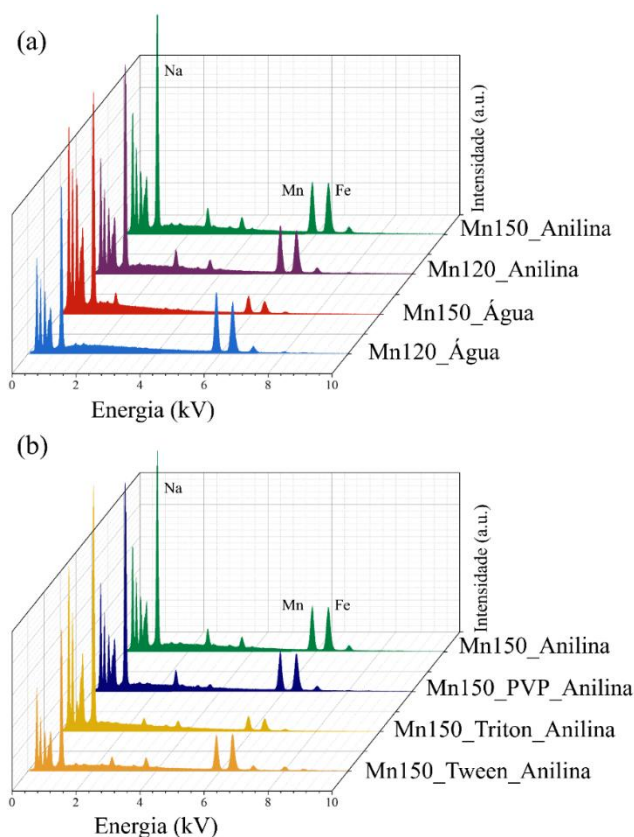
Acompanhando as técnicas de microscopia, a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) que é amplamente utilizada para análises químicas qualitativas de materiais, foi utilizada para analisar a composição elementar das amostras.

5.6. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é usada na análise qualitativa de materiais, podendo também apresentar resultados semiquantitativos. Em geral, essa técnica acompanha as análises de microscopia eletrônica. A análise simultânea de MEV e EDS é vantajosa em casos de análises de falhas, na qual, a análise pontual se torna crucial para conclusões válidas a respeito da composição química dos materiais (NASRAZADANI; HASSANI, 2015).

A utilização dessa técnica nas amostras sintetizadas proporcionou a observação semiquantitativa dos átomos presentes no material. A **Figura 5.10** mostra os espectros obtidos das análises EDS de todos os materiais.

Figura 5.10: Espectros EDS (a) Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água, Mn120_Água e (b) Mn150_Tween_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Anilina.



O espectro EDS para as amostras Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina é mostrado na **Figura 5.10(a)**. A composição elementar das amostras consiste em sinais de Fe, C, N e O, condizentes com a estrutura do Azul da Prússia e, adicionalmente, é observado sinais de Mn e Na. O espectro EDS das amostras Mn150_Anilina, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina (**Figura 5.10(b)**), também apresentaram sinais típicos dos átomos presentes no Azul da Prússia, bem como, os sinais de Na e Mn. A porcentagem relativa dos metais Na, Mn e Fe obtida na análise EDS é resumida na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1: Porcentagem relativa de sódio (Na), manganês (Mn) e ferro (Fe) nas amostras.

<i>Material</i>	<i>Na</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
<i>Mn120_Água</i>	11,74 %	20,85 %	20,06 %
<i>Mn150_Água</i>	10,64 %	19,18 %	18,77 %
<i>Mn120_Anilina</i>	12,62 %	15,29 %	16,29 %
<i>Mn150_Anilina</i>	13,25 %	15,41 %	18,03 %
<i>Mn150_PVP_Anilina</i>	13,68 %	13,82 %	15,56 %
<i>Mn150_Triton_Anilina</i>	13,78 %	18,34 %	21,88 %
<i>Mn150_Tween_Anilina</i>	12,28 %	15,88 %	19,19 %

Apesar de uma análise semiquantitativa, nota-se maiores porcentagens mássicas de sódio para os materiais sintetizados em anilina, comparados com os obtidos em água. Por outro lado, as porcentagens de Mn e Fe nas amostras variam de acordo com a metodologia utilizada, mantendo as porcentagens de Fe e Manganês mais próximas para Mn120_Água, Mn150_Água e Mn120_Anilina. Já as menores porcentagens de Mn nas amostras foram encontradas para as sínteses obtidas em Anilina a 150 °C. Os dados obtidos pelo EDS podem auxiliar na definição da composição molecular do material, no entanto, análises mais quantitativas, como a análise termogravimétrica (TG/DTG) e a análise elementar por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) serão combinadas futuramente, em outra oportunidade, para determinação das fórmulas mínimas dos materiais sintetizados.

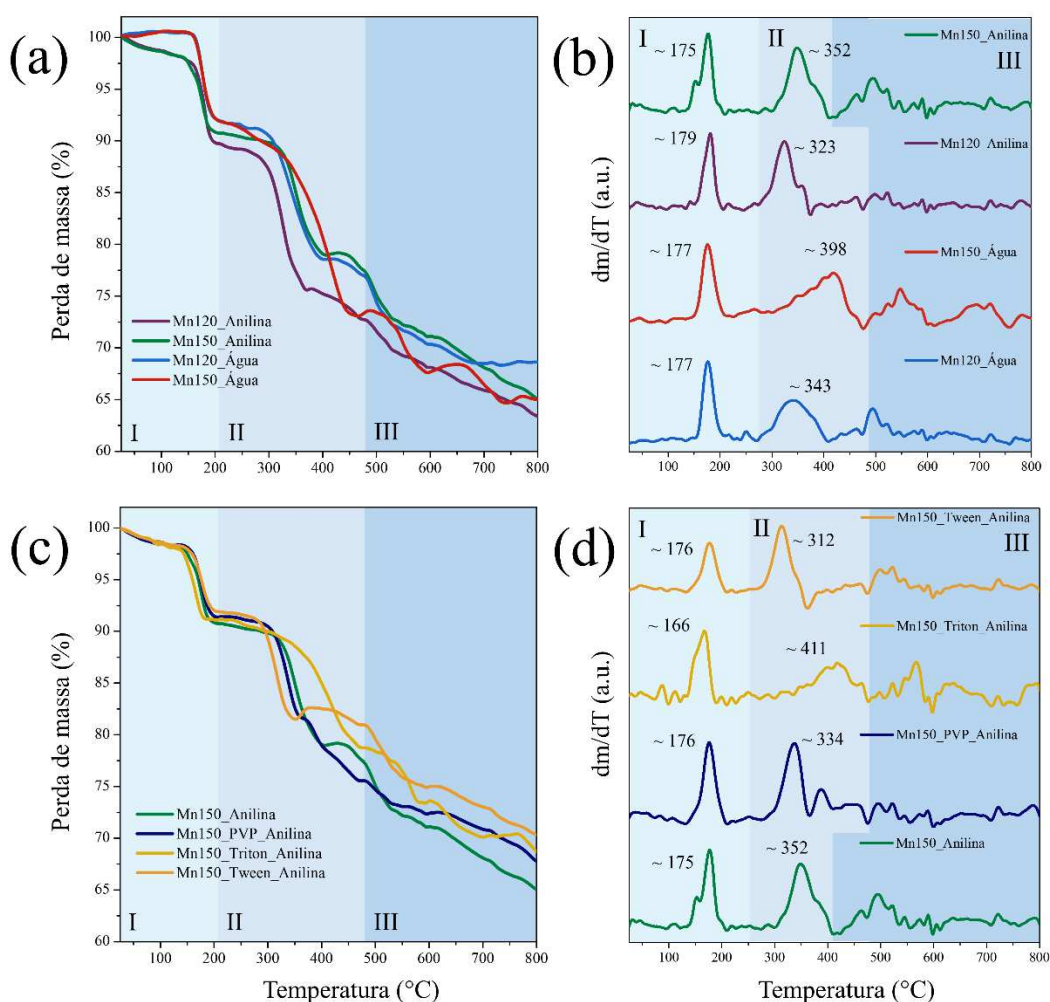
5.7. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica consiste em avaliar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, em condições atmosféricas controladas. Pode ser

utilizada para estudos das propriedades térmicas de materiais, como estabilidade, composição química e processos de decomposição (CARRIER *et al.* , 2011; ESCALANTE *et al.* , 2022).

A análise termogravimétrica (TGA), junto com a sua primeira derivada (DTG), forneceram informações mais detalhadas a respeito da composição química dos materiais. A **Figura 5.11** mostra as curvas de TGA e de DTG dos materiais sintetizados.

Figura 5.11: Curvas (a) e (c) termogravimétrica e (b) e (d) primeira derivada da termogravimetria (curva DTG).



A curva de TGA, junto com sua primeira derivada (dm/dT – DTG), mostraram três etapas de perda de massa dos PBAs sintetizados. É sabido que em PBAs os processos ocorrem em duas etapas principais. Inicialmente, ocorre a perda de água intersticial e a remoção de água adsorvida na molécula (**etapa I**), seguida da água coordenada (**etapa II**). No caso dos materiais sintetizados, também é possível notar um terceiro processo relacionado a etapa de

decomposição estrutural da amostra (**etapa III**) (REHMAN *et al.* , 2020; SONG *et al.* , 2015; XU *et al.* , 2020; YAN *et al.* , 2023). Vale ressaltar que a decomposição da estrutura se inicia na etapa II, já que a saída de água de coordenação pode colapsar a estrutura do material (REHMAN *et al.* , 2020; SONG *et al.* , 2015; YAN *et al.* , 2023).

A primeira etapa, ocorre na faixa de temperatura entre 50 e 200 °C, essa etapa é associada a evaporação da água intersticial, que é fisicamente adsorvida na superfície ou nos poros do material (XU *et al.* , 2020; YAN *et al.* , 2023). Ao observar as etapas dos materiais Mn120_Água e Mn150_Água, em comparação com os materiais Mn120_Anilina e Mn150_Anilina (**Figura 5.11(a)**), é possível notar que o processo da etapa I apresenta uma perda de massa mais pronunciada, evidenciando uma quantidade maior de água adsorvida nas amostras preparadas pelo método solvotermal, podendo estar relacionada a uma possível maior área superficial e porosidade, como observado nas microscopias. A etapa II, na qual ocorre entre 200 °C e 400 °C, é associada a água coordenada mais fortemente ligada a M na estrutura do material, que requer maior quantidade de energia para ser eliminada (YAN *et al.* , 2023). Nessa etapa já se inicia o processo de degradação do material. A etapa III, que ocorre acima de 400 °C, está relacionada à decomposição da estrutura do material, onde ocorre a degradação da estrutura cristalina (REHMAN *et al.* , 2020).

No gráfico DTG (**Figura 5.11(b)**) é possível identificar os picos associados às taxas de perda de massa das amostras de MnHCF na etapa I, que é encontrada na faixa de temperatura de ~175°C. Já a etapa II de cada material sofre uma mudança na faixa de temperatura onde os picos associados às taxas de perda de massa de Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina são, respectivamente, ~343, ~398, ~323 e ~352 °C. A etapa III, de decomposição do material, ocorre para Mn150_Água em ~550 °C e para os outros materiais próximo a temperatura de 500 °C. Apesar dos variados valores de temperatura de máxima decomposição, todos os materiais apresentaram a temperatura inicial de degradação (*onset*) próximos de 275 °C.

O impacto da utilização do surfactante na síntese pode ser evidenciado pelas curvas TGA e DTG. A **Figura 5.11(c)** mostra as curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados utilizando os surfactantes. Nelas é possível notar que a etapa I, relacionada a perda de água intersticial do material ocorrem com perda de massa semelhantes. No entanto a amostra Mn120_PVP_Anilina, relativamente, demonstra menor taxa de perda de massa, sugerindo a maior capacidade do PVP, em relação a Triton e Tween, em formar estruturas mais densas e

menos suscetíveis à adsorção de água (ABBASPOUR *et al.* , 2021; NIE *et al.* , 2019; WANG *et al.* , 2022b). A etapa II, correspondente a perda de água coordenada, bem com o processo de degradação da amostra, também mostrou uma menor taxa de perda de massa do material sintetizado com PVP.

No gráfico DTG dos materiais MnHCF (**Figura 5.11(d)**), as curvas corroboram com as observações destacadas no gráfico TGA, onde é possível destacar picos relacionados às taxas de perda de massa em diferentes intervalos de temperatura. A etapa I, mostra uma perda de massa relacionada a água intersticial do material Mn150_Triton_Anilina com pico em aproximadamente 166 °C, já para os demais materiais essa taxa de perda de massa apresenta picos em ~176 °C. Já a etapa II de cada material mostra taxa de perda de massa em diferentes faixas de temperatura onde os picos de perda de massa em ~352, ~334, ~411 e ~312 correspondem aos materiais Mn150_Anilina, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina, respectivamente. A etapa III, de decomposição do material, ocorre para Mn150_Triton_Anilina em ~564 °C e para os outros materiais próximo a temperatura de 501 °C.

Os dados das curvas TGA dos materiais (**Apêndice C**) relacionados as perdas de massa exibiram porcentagens entre ~ 8% e ~ 10% de água na etapa I, se aproximando das relatadas anteriormente (REHMAN *et al.* , 2020; YAN *et al.* , 2023). Os dados obtidos das porcentagens de perda de massa na etapa I de cada material, assim como a perda de massa total (%), podem ser vistos na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2: Dados TGA Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina, Mn150_Anilina, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina.

<i>Material</i>	<i>Perda de massa (%)</i>	
	<i>Água Intersticial</i>	<i>Perda Total</i>
<i>Mn120_Água</i>	~ 9,3	~ 21,4
<i>Mn150_Água</i>	~ 8,0	~ 27,0
<i>Mn120_Anilina</i>	~ 10,1	~ 24,4
<i>Mn150_Anilina</i>	~ 9,2	~ 21,1
<i>Mn150_PVP_Anilina</i>	~ 8,6	~ 18,2
<i>Mn150_Triton_Anilina</i>	~ 8,9	~ 21,3
<i>Mn150_Tween_Anilina</i>	~ 8,0	~ 18,5

Ao analisar a **Figura 5.11** e a **Tabela 5.2** e possível notar que o material Mn120_Água apresenta menor perda de massa, em relação a Mn150_Água, devido a cristalinidade do material apresentada anteriormente nos difratogramas de raios X, evidenciando que a quantidade de água coordenada foi reduzida. Em estudos anteriores PENG *et al.* , (2019) e REHMAN *et al.* , (2020) relataram que a cristalinidade do material influencia na quantidade de água coordenada nos materiais, adicionalmente, associam a cristalinidade a uma estabilidade térmica melhor aos materiais com estrutura cristalina mais estáveis. Esses efeitos podem ser visualizados nos materiais Mn120_Anilina e Mn150_Anilina com a mesma análise, visto que, o material Mn150_Anilina apresenta maior cristalinidade e menor porcentagem de perda de massa de água coordenada. Ambos os materiais sintetizados com a utilização de surfactantes corroboram com a análise descrita anteriormente.

Considerando os resultados das caracterizações estruturais dos materiais obtidos, seguiu-se para suas caracterizações eletroquímicas e verificação do seu devido potencial de aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

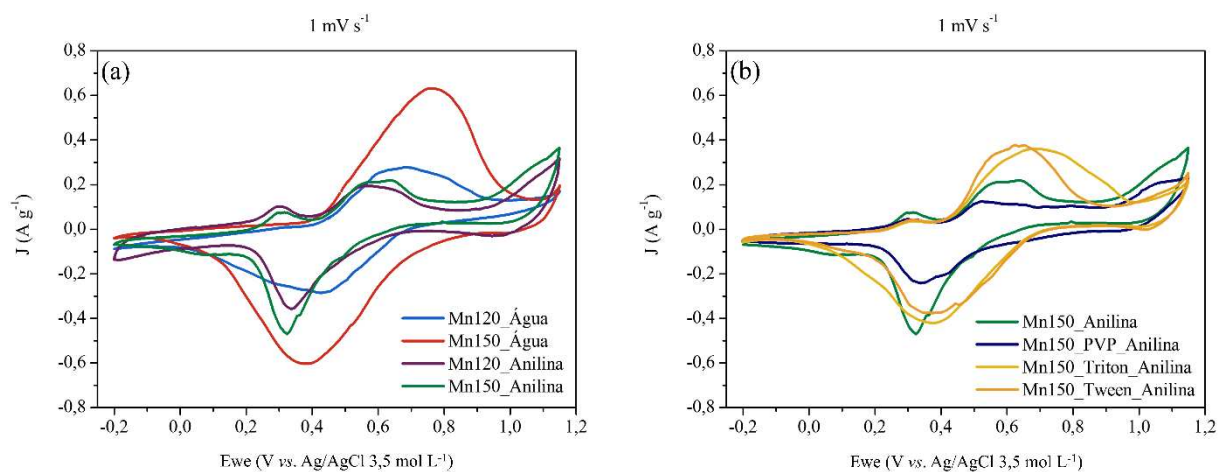
5.8. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) (*Cyclic Voltammetry – CV*) é um método de varredura de potencial empregada pela sua simplicidade de medição. No geral, o potencial é varrido a uma taxa de varredura constante, fornecendo uma compreensão considerável das reações no eletrodo

(YAMADA *et al.*, 2022). Com isso, o comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados foi investigado por VC.

No estudo para o eletrodo positivo, esse é configurado como eletrodo de trabalho nas medidas no potenciostato, enquanto o eletrodo negativo atuou como contra-eletrodo. Em medidas de três eletrodos, é utilizado um eletrodo de referência, e a faixa de potencial utilizada é determinada previamente com base em estudos galvanostáticos e na janela de estabilidade do eletrólito utilizado. Neste trabalho, a faixa de potencial foi determinada com base na estabilidade do eletrólito aquoso, uma vez que, é possível observar degradação do eletrólito devido à hidrólise da água dependendo da faixa aplicada. Em potenciais mais baixos, pode ocorrer a redução das moléculas de água com liberação de hidrogênio molecular, enquanto isso, em potenciais mais altos, a oxidação resulta na liberação de moléculas de oxigênio (FERNÁNDEZ-ROPERO *et al.*, 2016; SINGH; INDRA, 2020; YAMADA *et al.*, 2022). A **Figura 5.12** apresenta os voltamogramas de Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina a 1 mV s^{-1} .

Figura 5.12: Voltamogramas (a) Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, (b) Mn150_Anilina, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina a 1 mV s^{-1} .



É possível observar nos voltamogramas dos materiais sintetizados processos de oxidação e redução, caracterizados pela presença de picos na varredura anódica e catódica. Esses picos redox, são originados e atribuídos aos processos de oxidação/redução do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, assim como do par $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, e simultaneamente a extração/inserção de Na^+ na estrutura do material. Entretanto, o perfil para os materiais sintetizados em água foi diferentes daqueles obtidos em anilina.

Para os materiais sintetizados em água, **Figura 5.12(a)**, no processo de oxidação (curva anódica) observa-se um pico na região de 0,7 V, característico da oxidação do ferro na estrutura, essa oxidação é acompanhada pela extração de α vs Ag/AgCl íons Na^+ da estrutura do PBA, equação 5. No processo de redução (curva catódica) a inserção de sódio ocorre simultaneamente com a redução de ferro (equação 6).

Oxidação:



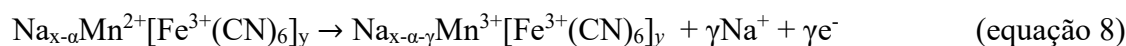
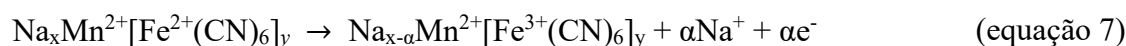
Redução:



Nos materiais sintetizados em água, observa-se exclusivamente a presença dos processos de oxidação e redução do ferro, os quais estão possivelmente associados à condutividade elétrica limitada desses materiais. Essa limitação compromete sua capacidade eletroquímica, uma vez que os processos redox do manganês permanecem inativos. Dessa forma, espera-se que a capacidade seja atribuída unicamente ao par $\text{Fe}^{2+/3+}$ (NAKAMOTO *et al.*, 2017; SUN; DONG; KONG, 2016). No caso do material Mn150_Água, identifica-se o mesmo comportamento, com picos correspondentes apenas à oxidação e redução de Fe e a inatividade dos processos redox do Mn, impactando negativamente o desempenho eletroquímico. No entanto, observa-se um deslocamento nos picos redox de Fe, indicando que esses processos ocorrem em potenciais mais elevados.

Por outro lado, nos materiais sintetizados em anilina, a curva anódica evidencia a presença de picos de oxidação tanto do ferro quanto do manganês na estrutura, como descrito nas equações 7 e 8, respectivamente. Esses processos são acompanhados pela extração de íons Na^+ da estrutura do PBA, para balanço de carga. Na curva catódica, correspondendo ao processo de redução, observa-se a inserção simultânea dos íons sódio, concomitante à redução de Mn^{3+} (equação 9) e do Fe^{3+} (equação 10), evidenciando uma dinâmica redox mais ativa nesses materiais.

Oxidação:



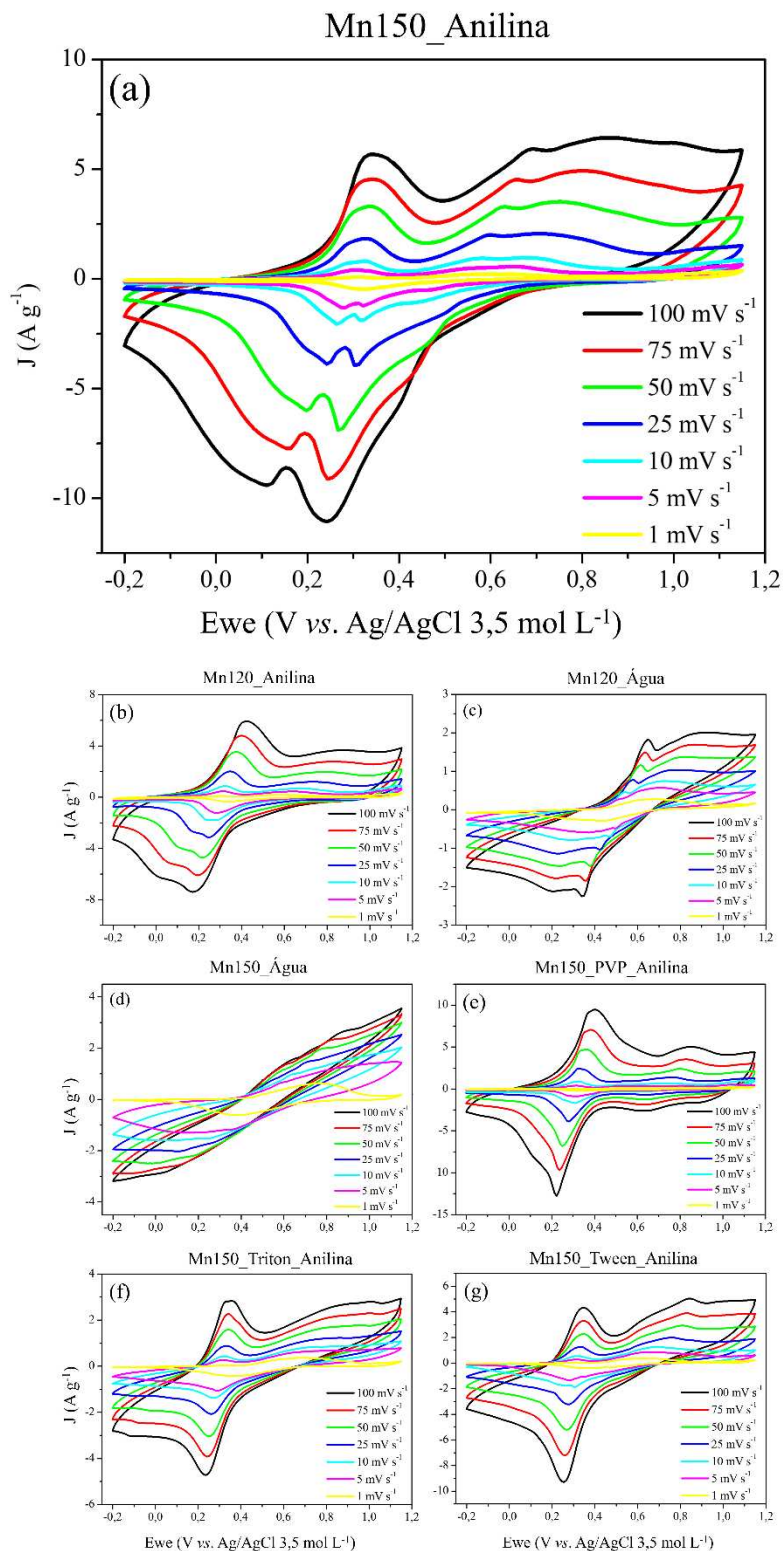
Redução:



A presença dos processos de oxidação e redução de Mn nesses materiais, ao contrário dos sintetizados em água, favorece significativamente a capacidade eletroquímica, resultando em valores superiores para os materiais sintetizados em anilina em comparação com os sintetizados em água. Adicionalmente, observa-se uma separação parcialmente visível dos processos redox de Fe, o que pode estar associado às diferenças no ambiente químico e às variações de energia entre os estados Fe^{LS} e Fe^{HS} , caso durante a síntese ocorra a decomposição do hexacianoferrato.

O comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados com a adição de surfactantes também foram testados por VC, conforme apresentados na **Figura 5.12(b)**. Os voltamogramas obtidos apresentam perfis semelhantes ao do material Mn150_Anilina. A curva anódica revela a presença dos picos de oxidação de Fe e Mn na estrutura, acompanhados da extração de íons Na^+ no PBA. No processo de redução, evidenciado pela curva catódica, observa-se também a redução dos íons Fe e Mn, seguida da inserção simultânea de Na^+ , reforçando o caráter redox dos materiais. Dessa forma, a participação ativa dos íons de manganês nos processos redox impacta positivamente a capacidade eletroquímica desses materiais. Os voltamogramas dos materiais em diferentes velocidades de varredura (100, 75, 50, 25, 10, 5 e 1 mV s^{-1}), podem ser observados na **Figura 5.13**.

Figura 5.13: Voltamogramas cíclicos para os materiais sintetizados (a) Mn150_Anilina, (b) Mn120_Anilina, (c) Mn120_Água, (d) Mn150_Água, (e) Mn150_PVP_Anilina, (f) Mn150_Triton_Anilina e (g) Mn150_Tween_Anilina.



Em teoria, é possível obter a capacitância do material através do voltamograma cíclico (equação 11), que é baseada na integral da corrente em relação ao potencial, considerando a área sob o voltamograma (HU *et al.*, 2015).

$$C = \frac{dq}{dV} = \frac{dt i}{dV} = \int \frac{i dV}{\Delta V} \therefore C_{esp} = \frac{\int i dV}{m \Delta V v} \quad (\text{equação 11})$$

Onde, i é a corrente (A); V é o potencial (V), v é a taxa de varredura ($V s^{-1}$), m é a massa ativa do eletrodo (g) e ΔV é a janela de potencial (V), assim, quanto maior for a integral da área do voltamograma, maior será a carga armazenada.

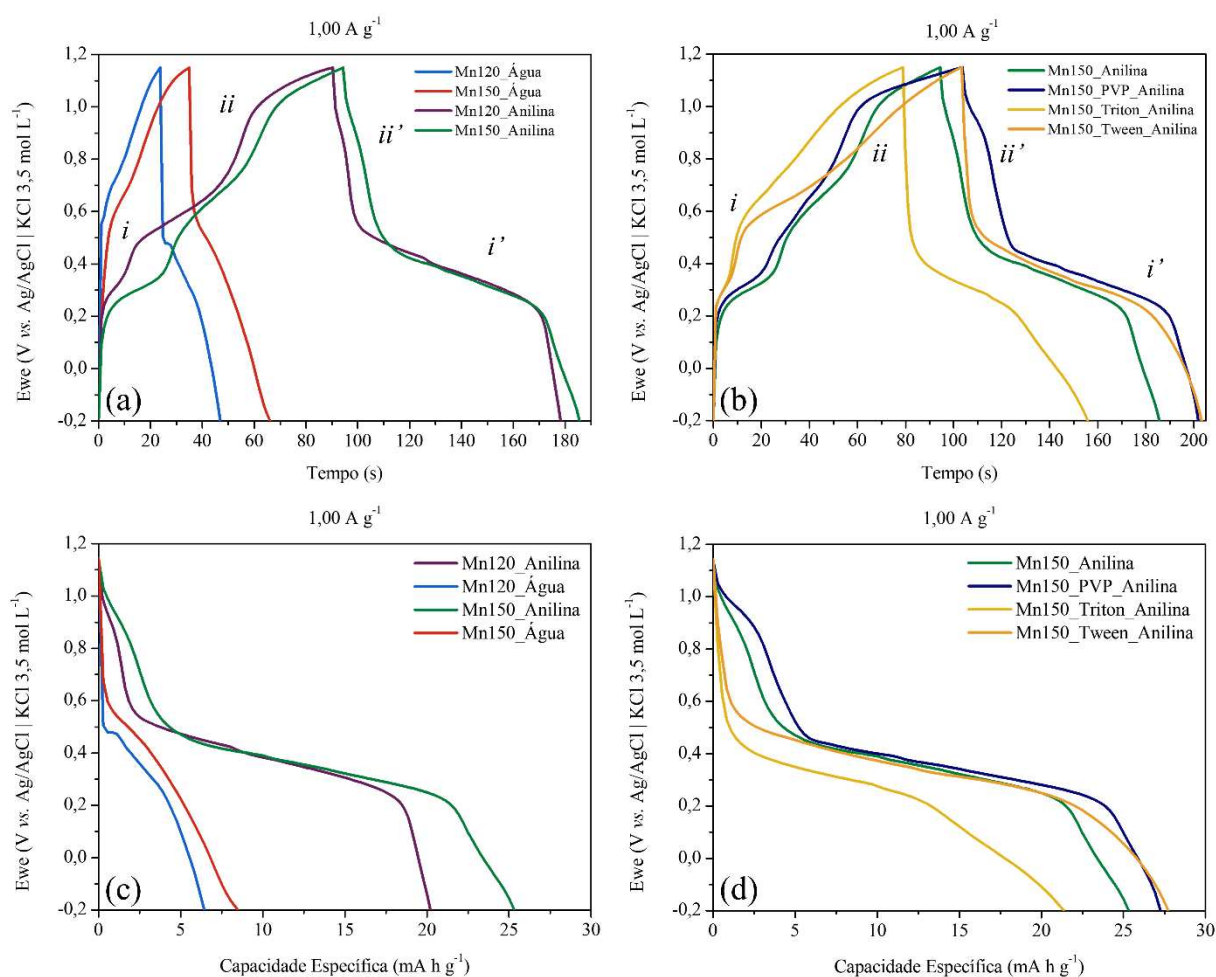
Desse modo, é possível fazer observações de forma qualitativa aos voltamogramas dos PBAs sintetizados. Os materiais Mn120_Água (**Figura 5.13(a)**) e Mn150_Água (**Figura 5.13(b)**), apresentaram menor corrente comparado com os outros materiais, destacando um bom desempenho para a síntese em solvente orgânico como a anilina. Para obter maiores dados eletroquímicos, como a capacitância e capacidade específica de cada material, foi realizada medidas de carga e descarga galvanostática dos PBAs sintetizados.

5.9. Carga e Descarga Galvanostática

As curvas de carga e descarga galvanostática (CDG) em sistemas de três eletrodos desempenham um papel crucial na avaliação do desempenho eletroquímico de materiais. Essas curvas permitem monitorar a variação de potencial em função do tempo durante os processos de carga e descarga, fornecendo dados essenciais sobre a capacidade específica ou capacitância específica, a eficiência coulômbica e a estabilidade cíclica dos materiais. O estudo utilizando medidas CDG foram feitos em densidade de corrente de 5,00, 4,00, 3,00, 2,50, 2,00, 1,50, 1,25 e 1,00 A g⁻¹.

A **Figura 5.14** mostra as curvas de carga e descarga em potencial (E vs. Ag/AgCl | KCl 3,5 mol L⁻¹) vs. tempo (s) de todos os materiais na menor densidade de corrente (1,00 A g⁻¹) e a curva de descarga em função da capacidade específica dos materiais.

Figura 5.14: (a,b) Curvas de carga e descarga dos materiais avaliados na densidade de corrente de $1,00 \text{ A g}^{-1}$; (c,d) Curva de descarga na densidade de 1 A g^{-1} .



Nas curvas de carga e descarga dos materiais sintetizados, é possível identificar os processos de oxidação e redução, evidenciados pelas variações no perfil dos platôs de carga e descarga. Esses processos redox são atribuídos às transições entre os estados de oxidação dos pares $\text{Fe}^{2+/3+}$ e $\text{Mn}^{2+/3+}$, ocorrendo simultaneamente à inserção e extração dos íons Na^+ na estrutura do material. Em contrapartida, observa-se que o comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados em água difere daqueles obtido para os sintetizados em anilina.

Para os materiais sintetizados em água (**Figura 5.14(a)**), durante o processo de carga (oxidação), verifica-se a presença de um platô identificado em *i*, característico da oxidação do ferro na estrutura, que corresponde a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} . Esse processo é acompanhado pela extração de íons Na^+ da rede cristalina do PBA. No processo de descarga (redução), ocorre a inserção dos íons Na^+ de forma simultânea à redução do ferro, onde Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} em *i'*. No entanto, os processos de oxidação e redução de manganês não são evidentes,

impactando negativamente o desempenho eletroquímico dos materiais, conforme já evidenciado anteriormente nos voltamogramas apresentados.

Por outro lado, nos materiais sintetizados em anilina, os perfis de carga e descarga evidenciam a participação ativa tanto do ferro quanto do manganês nos processos redox da estrutura. No processo de carga ocorre a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} (*i*) e a de Mn^{2+} para Mn^{3+} , em *ii*, acompanhadas pela extração de íons Na^+ na estrutura do PBA. Já na descarga, correspondente ao processo de redução, observa-se a inserção simultânea dos íons Na^+ , associada à redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} (*i'*) e à redução de Mn^{3+} a Mn^{2+} em *ii'*. A presença dos processos de oxidação e redução de manganês indica uma maior condutividade elétrica, favorecendo significativamente a capacidade específicas desses materiais. Como consequência, os materiais sintetizados em anilina apresentam desempenho eletroquímico superior em relação aos sintetizados em água.

O comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados com a adição de surfactantes também foi avaliado por meio de curvas de carga e descarga, conforme apresentado na **Figura 5.14(b)**. Os perfis obtidos para esses materiais apresentam comportamento semelhante ao do material Mn150_Anilina, evidenciando os processos de oxidação de Fe e Mn, em *i* e *ii*, respectivamente. Contudo, observa-se que, no material Mn150_Triton_Anilina, a oxidação do manganês é menos pronunciada. Já na curva de descarga, a redução de manganês (*ii'*), é claramente identificada nos materiais Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Tween_Anilina e Mn150_Anilina, corroborando os resultados obtidos por voltametria. No entanto, no material Mn150_Triton_Anilina, o processo de redução do Mn é menos evidente. Em contrapartida, o processo de redução de Fe (*i'*) é visível em todos os materiais. Adicionalmente, os surfactantes influenciam os processos eletroquímicos ao modificar a morfologia e a área superficial dos materiais, impactando diretamente sua performance.

A presença dos platôs nas curvas de carga e descarga pode ser confirmada por meio da análise da derivada (dQ/dV) de suas curvas, para os eletrodos, apresentadas no **Apêndice D**. Nessa análise, observa-se a presença de picos de oxidação e redução do Fe, reafirmando a ausência do processo de redução do Mn nos materiais sintetizados em água e no material sintetizado com Triton, tal como identificados nas análises voltamétricas. Adicionalmente, revelam também a presença dos picos de oxidação e redução do par $\text{Fe}^{2+/3+}$ e $\text{Mn}^{2+/3+}$ durante a carga e descarga da célula, onde ocorre a reação de extração e inserção dos íons Na^+ , nos

materiais sintetizados em anilina. Ambos os processos vistos na curva de dQ/dV são visíveis também no voltamograma dos materiais.

As curvas de CDG também podem trazer informações a respeito da capacidade específica dos materiais. A **Figura 5.14(c)**, correlaciona as curvas de descarga dos materiais Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina na menor densidade de corrente. É possível observar que para os materiais Mn120_Água e Mn150_Água o desempenho foi menor apresentando menor tempo de carga e descarga em relação aos materiais Mn120_Anilina e Mn150_Anilina. Ambos os materiais sintetizados em anilina se nota que a capacidade específica é superior aos sintetizados em água, que por sua vez, apresentam melhor desempenho quando sintetizados em temperatura de 150°C. Essa superioridade pode ser atribuída aos processos redox de manganês que é inativo nos materiais sintetizados em água. A capacitância específica dos materiais, onde a maior retenção de carga por grama de material, pode ser demonstrada pela equação 12.

$$C_{esp} = \frac{i(mA) \cdot t(h)}{g} \quad (\text{equação 12})$$

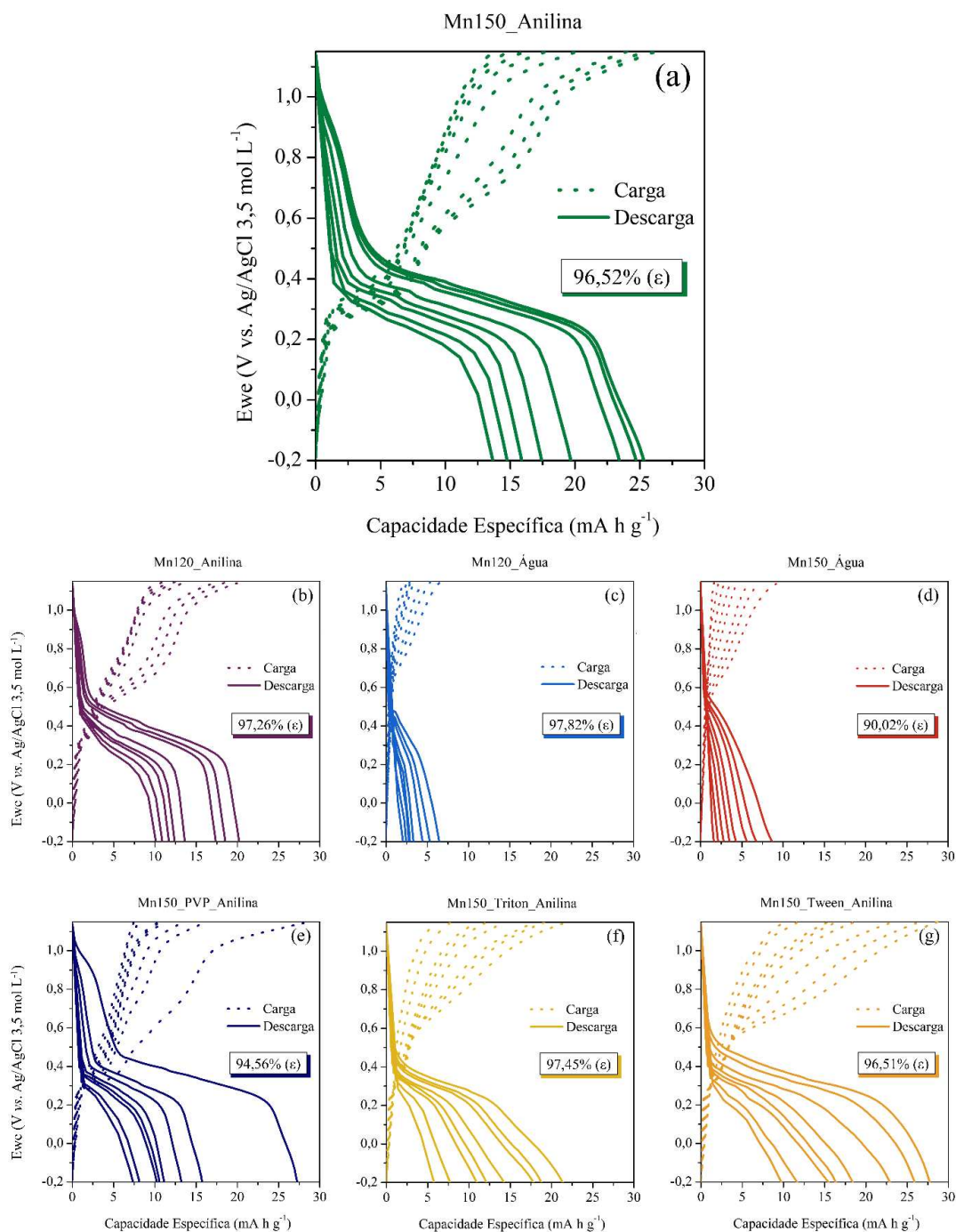
Onde i é corrente, t é o tempo e g é a massa ativa do material em gramas. Os valores de capacidade específica demonstrado pelos materiais foram 6,48 (Mn120_Água), 8,50 (Mn150_Água), 20,20 (Mn120_Anilina) e 25,31 mA h g⁻¹ (Mn150_Anilina) em densidade de corrente de 1 A g⁻¹.

Analisando a **Figura 5.14(d)**, que apresenta a curva de descarga para todos os materiais é observado o impacto da utilização dos surfactantes na capacidade específica dos materiais sintetizados. Entre os materiais o Mn150_Tween_Anilina apresenta maior capacidade específica na menor densidade de corrente, enquanto o Mn150_Triton_Anilina demonstra uma redução significativa de capacidade. O material Mn150_PVP_Anilina apresenta resultados intermediários no qual pode ser semelhantes ao material sintetizado com Tween, porém, não superam o desempenho do material Mn150_Anilina. Com base na equação 12 os valores de capacidade específica demonstrado pelos materiais foram 21,37 (Mn150_Triton_Anilina), 25,31 (Mn150_Anilina), 27,24 (Mn150_PVP_Anilina) e 27,73 mA h g⁻¹ (Mn150_Tween_Anilina).

As curvas de carga e descarga para todos os materiais, obtidas em todas as densidades de corrente avaliadas (5,00, 4,00, 3,00, 2,50, 2,00, 1,50, 1,25 e 1,00 A g⁻¹) são apresentadas na **Figura 5.15**. A análise das curvas revela que o comportamento eletroquímico similar para todos

os materiais, contendo platôs, relacionados à natureza redox dos pares Mn^{2+}/Mn^{3+} e Fe^{2+}/Fe^{3+} presentes na estrutura dos PBAs.

Figura 5.15: Curva de carga e descarga para os materiais (a) Mn150_Anilina, (b) Mn120_Anilina, (c) Mn120_Água, (d) Mn150_Água, (e) Mn150_PVP_Anilina, (f) Mn150_Triton_Anilina e (g) Mn150_Tween_Anilina.



A partir das curvas, é possível determinar a eficiência coulômbica (ϵ), calculada pela comparação entre os limites de capacidade específica de carga e descarga. Essa eficiência é

definida pela razão entre os intervalos de tempo correspondente aos processos de descarga e carga em um ciclo galvanostático, conforme descrito pela equação 13. Essa análise permite avaliar a reversibilidade dos processos redox e a estabilidade eletroquímica dos materiais em estudo.

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{descarga}}{\Delta t_{carga}} \cdot 100 \quad (\text{equação 13})$$

Os valores de eficiência coulômbica, na menor densidade de corrente, obtidos foram de 97,82% para Mn120_Água, 90,02% para Mn150_Água, 97,26% para Mn120_Anilina, 96,52% para Mn150_Anilina, 94,56% para Mn150_PVP_Anilina, 97,45% para Mn150_Triton_Anilina e 96,51% para Mn150_Tween_Anilina. Com exceção do Mn150_Água, os valores de ε próximos de 100% indicam a ausência de processos paralelos de degradação nas células, especialmente aqueles relacionados a interação que ocorre entre eletrólito-eletródo, que poderiam reduzir a eficiência. Vale salientar que, em baixas densidades de corrente, os processos faradaicos irreversíveis tendem a ser mais favorecidos, o que pode ocasionar um leve declínio na eficiência nessas condições (DUTTA *et al.*, 2024).

Baseado nas curvas de carga e descarga nas diferentes densidades de corrente, os valores de capacidade específica para cada material foram calculada e são apresentados na **Tabela 5.3**. Os dados apresentados permitem uma análise comparativa detalhada das capacidades específicas dos diferentes materiais, em relação ao Mn150_Anilina, em função da densidade de corrente (J).

Tabela 5.3: Comparação das capacidades específicas dos materiais em diferentes densidades de corrente.

<i>Material</i>	J (A g ⁻¹)	5,00	4,00	3,00	2,50	2,00	1,50	1,25	1,00
	<i>Mn120_Água</i>	<i>C_{esp} (mAh g⁻¹)</i>	2,05	2,43	2,76	2,90	3,32	4,43	5,32
<i>Mn150_Água</i>	1,60		2,11	2,79	3,51	4,28	5,63	6,77	8,61
<i>Mn120_Anilina</i>	12,23		13,16	14,12	14,95	16,46	20,97	22,38	24,41
<i>Mn150_Anilina</i>	13,66		14,78	15,90	17,44	19,70	23,44	24,71	25,32
<i>Mn150_PVP_Anilina</i>	7,36		8,13	10,22	10,56	11,12	13,21	15,74	27,24
<i>Mn150_Triton_Anilina</i>	5,77		7,71	10,93	12,09	14,24	17,80	18,73	21,37
<i>Mn150_Tween_Anilina</i>	9,74		11,63	15,44	16,32	18,37	22,85	25,87	27,73

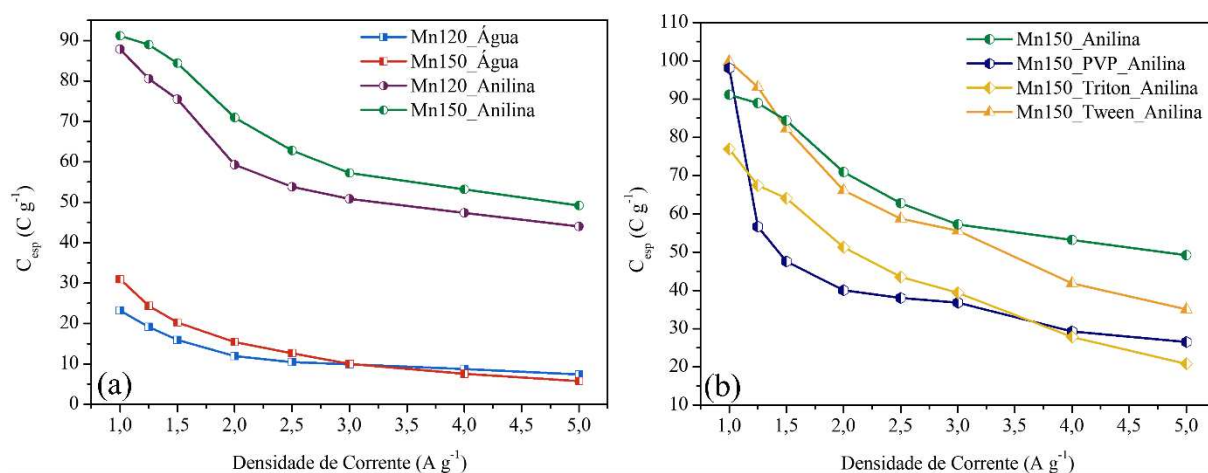
Com base na análise dos dados, é possível observar diferenças significativas nas capacidades específicas dos materiais em comparação ao Mn150_Anilina, o material Mn120_Água apresenta capacidades específicas muito inferiores ao Mn150_Anilina. Na maior densidade de corrente (5,00 A g⁻¹) apresenta porcentagem de retenção de 15,0% e na menor densidade de corrente (1,00 A g⁻¹) de 25,5%. Em relação ao material Mn150_Água a capacidade específica em 5,00 A g⁻¹ variou 11,7% e em 1,0 A g⁻¹ variou 34,0%. Por outro lado, o material Mn120_Anilina se destaca como material mais próximo de desempenho ao Mn150_Anilina, com retenção de 89,5% e 96,4%, respectivamente, em densidade de corrente de 5,00 A g⁻¹ e 1,00 A g⁻¹. Os materiais com surfactante, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina, mostraram retenção de capacidade na maior densidade de corrente de 53,8%, 42,2% e 71,3%, respectivamente. Quanto a menor densidade de corrente a capacidade específica para o material sintetizado com Triton foi de 84,4%, sendo inferior ao material Mn150_Anilina. Já os materiais sintetizados com PVP e Tween, os valores observados de capacidade específica superaram a do material Mn150_Anilina, com aproximadamente 10% a mais de sua capacidade.

A capacitância específica e a capacidade específica dos materiais podem ser analisadas com base da **Figura 5.16**. A capacitância está diretamente relacionada à carga armazenada no eletrodo e à voltagem aplicada, sendo frequentemente expressa em termos de capacidade específica. Essa grandeza é calculada dividindo a carga armazenada (q) pela variação de voltagem (ΔV) e pela massa total do material ativo (m_t), conforme definido pela equação 14.

$$C = \frac{q}{m_t \cdot \Delta V} \quad (\text{equação 14})$$

Dessa forma, a capacitância específica reflete a capacidade do material em armazenar carga em função de sua massa ativa, sendo um parâmetro fundamental para avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais e sua aplicação como eletrodo ativo em supercapacitores híbridos.

Figura 5.16: Capacitância específica para os materiais (a) Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, (b) Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_Tween_Anilina e Mn150_Anilina.



De modo geral, observa-se que, para todos os materiais, a capacitância específica diminui à medida que a densidade de corrente aumenta. Este comportamento é característico de sistemas onde os processos de oxidação e redução, seguidos da difusão de íons Na^+ , possuem menor acessibilidade dos íons aos sítios ativos do material em alta densidade de corrente, o que compromete a eficiência no armazenamento de carga (CONWAY, 1999). No entanto, a magnitude dessa redução varia entre os materiais, refletindo diferenças significativas na estabilidade e nas propriedades estruturais, químicas e eletroquímicas resultantes das condições de síntese.

Ao comparar os materiais sintetizados (Figura 5.16(a)) em água (Mn120_Água e Mn150_Água), observa-se que ambos apresentam valores baixos de capacitância específica em todas as densidades de corrente. Entretanto, o material Mn150_Água, demonstrou um desempenho ligeiramente superior ao Mn120_Água. Por outro lado, os materiais sintetizados utilizando anilina como solvente (Mn120_Anilina e Mn150_Anilina) apresentaram desempenho significativamente superior em relação aos sintetizados em água, evidenciando

que o uso de anilina promove a formação de estruturas com maior capacitância específica. Entre eles, o material Mn150_Anilina exibiu os melhores resultados em todas as densidades de corrente. Adicionalmente, verifica-se que, para todas os materiais sintetizados, a capacitância específica diminui com o aumento da densidade de corrente, esse comportamento é esperado devido as limitações cinéticas impostas por altas taxas de carga/descarga. Contudo, o material Mn150_Anilina manteve valores relativamente elevados de capacitância específica mesmo em densidades de corrente mais altas, demonstrando uma boa estabilidade eletroquímica e desempenho promissor para aplicações práticas. Esse melhor desempenho dos materiais sintetizados em meio orgânico pode ser relacionado às diferenças morfológicas observadas nas microscopias. O material sintetizado em anilina mostra uma estrutura mais porosa e com possível maior área superficial daqueles sintetizados em meio aquoso. Isso facilitaria os processos difusionais dos íons de sódio, pelo encurtamento dos caminhos difusionais para esse íon na estrutura.

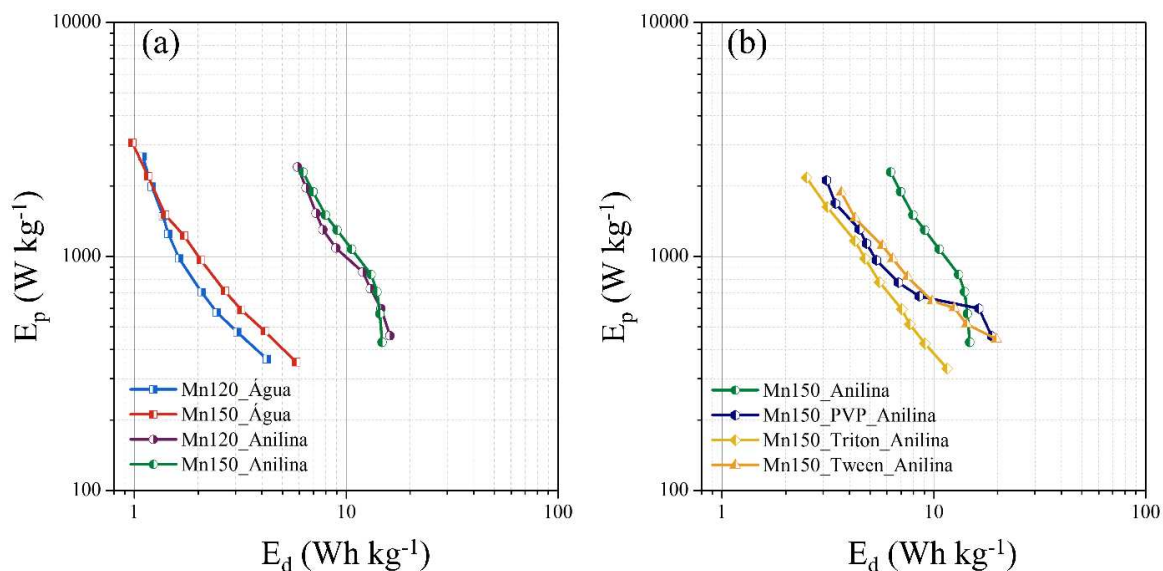
As curvas de capacitância específica dos materiais sintetizados com surfactante (**Figura 5.16(b)**) evidenciam o desempenho comparativo em relação ao material Mn150_Anilina, que apresentou a maior capacitância específica em todas as densidades de corrente, mantendo um comportamento estável mesmo em altas densidades de corrente. Esses resultados sugerem que a estrutura formada no material favoreceu o transporte de carga e a interação eficiente dos íons com a matriz ativa. Por outro lado, a introdução do surfactante PVP (material Mn150_PVP_Anilina) resultou em uma redução significativa no desempenho eletroquímico, com capacitância específica consideravelmente inferior à do material Mn150_Anilina. A amostra Mn150_Tween_Anilina, sintetizada com o surfactante Tween 80, apresentou desempenho intermediário. Embora a presença do surfactante Tween tenha contribuído para um desempenho superior ao do PVP, ainda assim foi inferior ao material sem surfactante. De forma semelhante, o material Mn150_Triton_Anilina, sintetizado com o surfactante Triton x-100, demonstrou um comportamento próximo ao material sintetizado com Tween, mas com uma queda mais acentuada na capacitância específica em densidades de corrente mais alta. Adicionalmente, observa-se que os materiais Mn150_PVP_Anilina e Mn150_Tween_Anilina apresentaram capacitâncias específicas relativamente mais elevadas em densidades de corrente mais baixa. No entanto, ambos sofrem uma perda significativa de capacitância em densidades de corrente mais altas. Esses resultados demonstram que a ausência de surfactante durante a síntese (Mn150_Anilina) proporcionou o melhor desempenho eletroquímico, destacando-se pela maior estabilidade e eficiência ao longo de diferentes densidades de corrente.

Outro aspecto relevante a ser analisado é a capacidade de taxa de carga e descarga (*rate capability*), que reflete a eficiência do dispositivo em operar sob diferentes densidades de corrente, tanto baixas quanto altas, sem perda significativa de capacidade ou energia (WANG; TANG, 2020). Para os materiais sintetizados sem surfactante, os valores de *rate capability* foram de 31,85%, 18,62%, 50,10% e 53,97% para Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, respectivamente. Esses dados mostram que os materiais sintetizados utilizando anilina como solvente apresentam um desempenho significativamente superior em comparação com aqueles sintetizados em água. Por outro lado, os materiais sintetizados com a adição de surfactante apresentam valores de *rate capability* de 27,01%, 27,00% e 35,12% para Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_Tween_Anilina, respectivamente. Observa-se que a utilização de surfactante resultou em uma redução geral no desempenho dos materiais, especialmente em comparação com o material sem surfatante e utilizando anilina como solvente, destacando nesse estudo a influência negativa dos surfactantes na capacidade de taxa desses materiais.

De modo geral, o melhor valor de *rate capability* foi obtido pelo material Mn150_Anilina. É importante destacar que os materiais sintetizados apresentaram desempenhos distintos, evidenciando a influência das condições de síntese no comportamento eletroquímico. Assim, a avaliação detalhada do desempenho desses materiais, com foco em aspectos como morfologia, composição e estrutura, deve ser aprofundada em estudos futuros. Essa análise é especialmente relevante, considerando que um dos objetivos deste trabalho foi investigar o impacto da síntese solvotermal, utilizando anilina como solvente, e a presença de surfactantes nas propriedades dos materiais. Ainda assim, é válido ressaltar a formação bem-sucedida de materiais pela rota solvotermal, mesmo na ausência de surfactante, em destaque o material Mn150_Anilina, o que demonstrou a viabilidade para aplicações específicas em sistemas eletroquímicos que possam se beneficiar de suas vantagens.

O diagrama de Ragone permite comparar o desempenho de materiais considerando as densidades de energia (E_d) e densidade de potência (E_p). A **Figura 5.17** permite comparar os resultados de E_d e E_p dos materiais sintetizados.

Figura 5.17: Diagrama de Ragone para os materiais (a) Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina, (b) Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_Tween_Anilina e Mn150_Anilina.



O comportamento de decaimento observado nos gráficos de Ragone é característico de materiais eletroquímicos e reflete as interações intrínsecas entre E_d e E_p dos sistemas analisados. Esse fenômeno ocorre devido ao aumento da densidade de potência, que exige um fornecimento mais rápido de energia. Em geral, essa condição resulta em uma redução na densidade de energia, uma vez que o tempo disponível para os processos de difusão iônica e reações eletroquímicas torna-se limitado. Em contrapartida, em baixas densidades de potência, há maior disponibilidade de tempo para que tais processos ocorram, favorecendo um armazenamento de energia mais eficiente e, conseqüentemente, uma densidade de energia superior.

Analisando a **Figura 5.17(a)**, é possível observar claramente o decaimento das curvas de Ragone, que reflete essa transição entre diferentes regimes de densidade de potência. Entre os materiais, o Mn150_Anilina apresenta o menor decaimento, evidenciando sua capacidade de manter uma alta densidade de energia mesmo sob alta taxa de descarga, o que reforça sua superioridade em termos de eficiência e desempenho eletroquímico. Por outro lado, os materiais Mn120_Água e Mn150_Água exibem um decaimento mais acentuado, especialmente em altas densidades de potência, indicando uma redução rápida da densidade de energia. Esse comportamento sugere limitações relacionadas à condução iônica e às reações eletroquímicas, destacando a dificuldade desses materiais em equilibrar a capacidade de armazenar energia com

a rapidez no fornecimento de potência. Assim, o Mn120_Água e o Mn150_Água demonstram ser menos eficientes em comparação com os demais materiais.

Entre os materiais Mn120_Anilina e o Mn150_Anilina observa-se um desempenho semelhante em termos de densidade de potência e energia. No entanto, o material Mn150_Anilina destaca-se por apresenta valores mais elevados de densidade de energia em altas densidades de potência. Esse comportamento evidencia a eficiência do material em equilibrar a capacidade de armazenamento de energia com a rapidez no fornecimento de potência, característica essencial para aplicações eletroquímicas de alto desempenho. Adicionalmente, vale ressaltar que o material Mn120_Anilina apresenta um desempenho menos acentuado em comparação aos materiais Mn120_Água e Mn150_Água.

O impacto dos surfactantes utilizados na síntese é analisado na **Figura 5.17(b)**, os resultados evidenciam o desempenho eletroquímico dos materiais Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina, Mn150_Tween_Anilina em comparação ao material Mn150_Anilina. Os materiais sintetizados com surfactantes apresentam decaimentos mais acentuados das curvas, especialmente em altas densidades de potência, indicando que, sob condições de maior demanda energética (quando a taxa de descarga é elevada), esses materiais tendem a perder eficiência. Esse comportamento pode ser atribuído a limitações estruturais ou dificuldades no transporte de íons, possivelmente introduzidas pela presença dos surfactantes e seu efeito na morfologia final dos materiais estudados.

O material Mn150_PVP_Anilina apresenta um decaimento moderado na curva de Ragone, demonstrando um desempenho intermediário, com menor capacidade de suportar altas densidades de potência em comparação ao Mn150_Anilina, mas ainda superior ao demais materiais. De forma semelhante, o Mn150_Triton_Anilina exibe um desempenho inferior, com um decaimento mais rápido e menores valores de densidade de energia em altas densidade de potência. Por fim, o material Mn150_Tween_Anilina apresenta desempenho significativamente inferior aos outros materiais, com baixos valores de densidade de energia em praticamente toda a faixa de densidade de potência. Esse resultado sugere que o Mn150_Tween_Anilina é o menos adequado para aplicações que demandam alto desempenho eletroquímico.

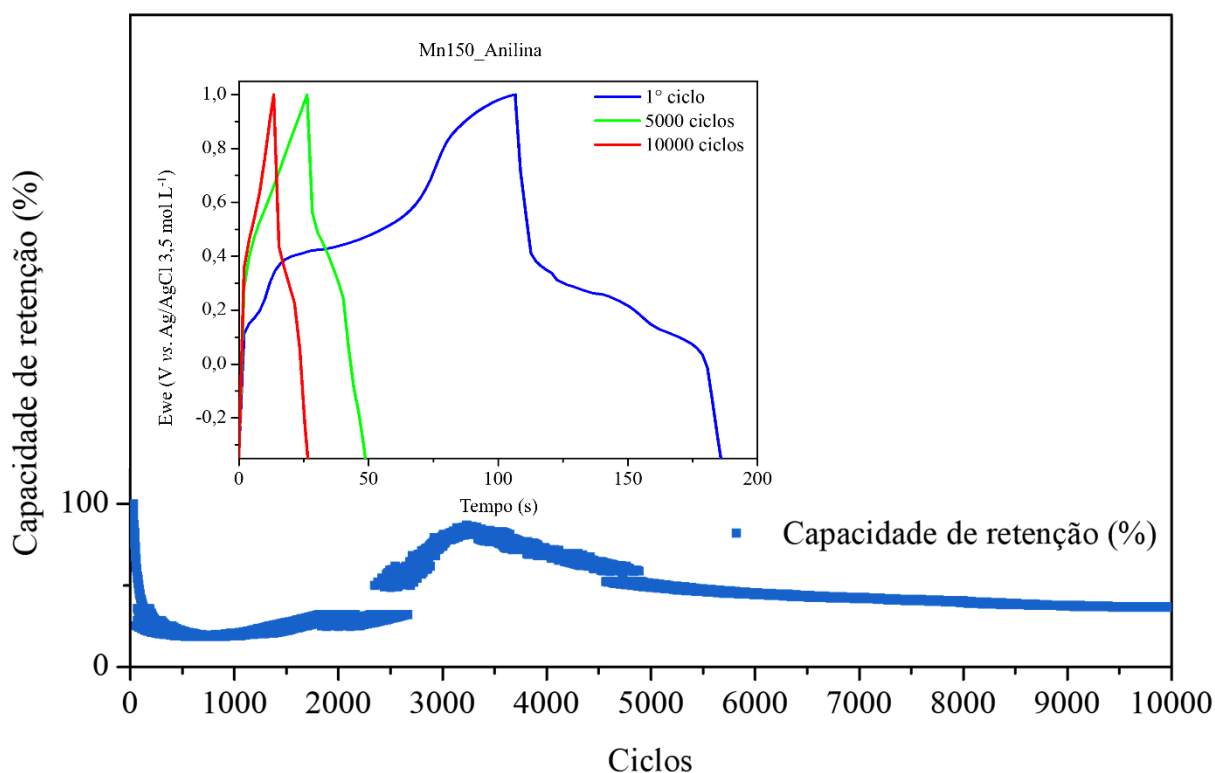
Em contrapartida, o material Mn150_Anilina, se destaca como o material mais eficiente, combinando altas densidades de energia e potência em toda a faixa analisada. Seu desempenho evidencia uma elevada capacidade de armazenamento de energia e rápida liberação,

características que o tornam ideal tanto para aplicações estacionárias quanto para aquelas que demandam alta potência. Esses resultados reforçam o potencial do Mn150_Anilina como uma solução versátil e de alto desempenho para dispositivos de armazenamento de energia.

5.10. Ciclagem

O material Mn150_Anilina foi submetido a testes de ciclagem prolongada, utilizando uma densidade de corrente de $2,00 \text{ A g}^{-1}$ por 10.000 ciclos, em um intervalo de potencial de -0,35 a 1,00 V vs. Ag com eletrólito aquoso de NaClO_4 1 mol L^{-1} . O gráfico resultante demonstra a evolução da capacidade específica ao longo dos ciclos, evidenciando três etapas distintas no comportamento do material durante o processo de ciclagem. A **Figura 5.18** apresenta o perfil detalhado do desempenho do material ao longo dos ciclos analisados.

Figura 5.18: Estabilidade cíclica do material Mn150_Anilina.



O material em questão apresentou uma redução acentuada de capacidade nos primeiros 500 ciclos, o que pode ser atribuído a processos irreversíveis, como ajustes estruturais, reações químicas iniciais e a perda de material ativo. Após esse período inicial, observa-se uma fase de estabilização entre 500 e aproximadamente 5.000 ciclos, na qual a queda de capacidade torna-se menos pronunciada, sugerindo que o material provavelmente passou por ajustes estruturais que minimizaram os impactos da degradação. Por fim, na etapa final, compreendida entre

aproximadamente 5.000 e 10.000 ciclos, ocorre novamente uma queda significativa na capacidade, provavelmente devido à degradação acumulativa do material, dissolução de manganês no eletrólito e perda de material ativo. O gráfico *inset* exibe as curvas de carga/descarga do material nos extremos da análise, correspondendo ao primeiro e ao último ciclo, bem como um ciclo intermediário (5.000 ciclos).

Contudo, após aproximadamente 5.000 ciclos, o material apresentou uma vida útil razoável, com uma estabilidade cíclica de 72,68% de sua capacidade do ciclo 5000 para sua capacidade nos ciclos finais. Embora esse desempenho represente uma redução em relação à capacidade inicial, ele reflete os desafios característicos enfrentados por materiais à base de manganês, como a dissolução de Mn^{2+} no eletrólito e o desgaste da interface eletrodo-eletrólito (DONG *et al.* , 2023b; LI *et al.* , 2024). Ainda assim, os resultados obtidos mostram-se satisfatórios, especialmente em comparados com os reportados por DONG *et al.* , (2023b), que sintetizaram um material MnHCF com uma retenção de capacidade de 65% após 100 ciclos, associado a uma capacidade específica de 66 mA h g⁻¹. Além disso, XU *et al.* , (2023) relataram em outros estudos, a eficiência de um material FeHCF, que alcançou uma retenção de capacidade de 42,5% após 500 ciclos e uma capacidade específica de 82,0 mAh g⁻¹.

Essa análise contextualiza o desempenho do material em comparação a outros estudos, evidenciando suas qualidades e limitações dentro das características típicas dos materiais à base de Mn. Embora os resultados experimentais apresentem desempenho promissor, a degradação observada durante os teste indica a necessidade de aprimoramentos adicionais. Tais melhorias podem aumentar a durabilidade do material Mn150_Anilina, tornando-o mais adequado para aplicações que exigem maior resistência ao longo do tempo. Outros estudos apresentando resultados inferiores ou semelhantes ao material em questão é organizado na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4: Comparação de Retenção de Capacitância e Ciclos de Estabilidade de Diferentes Materiais Eletroquímicos.

<i>Material</i>	<i>Eletrólito</i>	<i>Retenção</i>	<i>Ciclos</i>	<i>Referência</i>
<i>FeMnCu</i>	1,0 M NaClO ₄ /EC:DMC:EMC (1:1:1 v/v)	60,6%	500	(XU <i>et al.</i> , 2023)
<i>(K/Na)_xNi[Fe(CN)₆]_{0,97}/CNTs</i>	1,0 M NaClO ₄ /DEC:EC (1:1 v/v)	62,7%	500	(WANG <i>et al.</i> , 2017)
<i>Na_{0,79}Fe[Fe(CN)₆]_{0,75}</i>	1,0 M NaClO ₄ /ED:DMC (1:1 v/v)	65,0%	10000	(REN <i>et al.</i> , 2019)
<i>K_{0,35}Fe[Fe(CN)₆]_{0,75}</i>	0,5 M KPF ₆ /DEC:EC (1:1 v/v)	72,5%	100	(QIN <i>et al.</i> , 2019)
<i>K_{1,85}Fe_{0,33}Mn_{0,67}[Fe(CN)₆]_{0,98}</i>	22 M KCF ₃ SO ₃	73,0%	2000	(JIANG <i>et al.</i> , 2019)
<i>Na_{1,52}Ni_{0,24}Fe_{0,76}[Fe(CN)₆]_{0,95}</i>	1,0 M NaNO ₃	73,1%	1000	(WANG <i>et al.</i> , 2018b)
<i>Na_xFeFe(CN)₆@ZnO</i>	1 M NaClO ₄ /PC:EC (1:1 v/v)	74,2%	500	(QIAO <i>et al.</i> , 2019)
<i>Mn150_Anilina</i>	1,0 M NaClO ₄	72,68%	10000	Presente Trabalho

Um aspecto relevante na comparação desses materiais é a influência do eletrólito, uma vez que impacta diretamente tanto o desempenho eletroquímico quanto a viabilidade econômica do sistema. Eletrólitos aquosos são utilizados devido à sua elevada condutividade iônica, baixo custo e menor impacto ambiental. No entanto, apresentam limitações como, janela de potencial eletroquímica reduzida e possíveis reações colaterais que podem acelerar a degradação dos eletrodos. Em contrapartida, eletrólitos orgânicos proporcionam uma maior estabilidade eletroquímica e ampliam a janela de operação, reduzindo a degradação dos materiais ativos. Entretanto, seu alto custo representa um fator limitante para a aplicação em larga escala.

A análise dos dados demonstra que os eletrólitos aquosos podem proporcionar desempenhos similares àqueles que utilizam eletrólito orgânico. O material analisado no trabalho, por exemplo, apresentou alta retenção da capacidade e longa durabilidade cíclica mesmo em meio aquoso. Esse resultado é altamente positivo, pois indica que, apesar da ocorrência de alguns processos irreversíveis e de ajustes estruturais, o material obtém bom desempenho eletroquímico sem a necessidade de utilizar eletrólito orgânico. Além disso, o material Mn150_Anilina destacou-se entre os outros materiais, apresentando uma durabilidade

de 10000 ciclos e uma retenção de capacidade de 72,68% a partir de 5000 ciclos até os ciclos finais. Esse desempenho se assemelha, ou até mesmo se equipara, ao de materiais que empregam metais mais caros e menos abundantes, como Ni e K, reforçando a viabilidade do Mn como uma alternativa promissora e economicamente vantajosa para aplicações eletroquímicas.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou a síntese e caracterização de análogos ao Azul da Prússia de sódio e manganês, em meio de anilina e sua comparação com a síntese tradicional, hidrotermal. Além disso, diferentes surfactantes foram empregados na síntese em anilina, a fim de identificar seus efeitos nas propriedades do material e de seu desempenho eletroquímico.

Os estudos de FTIR e Raman, confirmaram que foi possível a síntese em meio de anilina, que para o nosso conhecimento é inédita na literatura. Os estudos de DRX mostraram que a troca de solvente não provocou alterações significativas na estrutura cristalina e pureza dos materiais, no qual todos apresentaram fase cristalina monoclinica, indicando alta concentração de sódio no retículo. A anilina, ao ser empregada como solvente, promoveu uma menor cristalinidade e alterações nos parâmetros de célula unitária, no qual favoreceu a expansão volumétrica e, conseqüentemente, maior difusão de íons. Essa característica tem implicações diretas na melhoria do desempenho eletroquímico, evidenciado nos testes realizados.

Os materiais sintetizados em anilina apresentaram capacidades específicas superiores em comparação aos sintetizados em água. Dentre eles, o material Mn150_Anilina destacou-se, alcançando uma capacidade específica de 25,31 mAh g⁻¹ na densidade de corrente de 1,00 A g⁻¹, enquanto o Mn120_Anilina atingiu 20,20 mAh g⁻¹. Em contraste, os materiais sintetizados em água, Mn120_Água e Mn150_Água, apresentaram capacidades específicas significativamente menores, correspondendo a 6,48 mAh g⁻¹ e 8,50 mAh g⁻¹, respectivamente. Essa diferença de desempenho pode ser atribuída à maior atividade redox do manganês nos materiais sintetizados em anilina. Nesses sistemas, foram observados processos de oxidação e redução envolvendo tanto o ferro quanto o manganês, ao passo que, os materiais sintetizados em água, apenas os processos redox do ferro foram observados. Além de uma morfologia com possível maior área, para os materiais em anilina.

A adição de surfactante durante a síntese influenciou tanto a morfologia quanto o desempenho eletroquímico dos materiais. Dentre os materiais sintetizados com surfactantes, o Mn150_Tween_Anilina apresentou a maior capacidade específica, atingindo 27,73 mAh g⁻¹, seguido por Mn150_PVP_Anilina, com 27,24 mAh g⁻¹, e pelo Mn150_Triton_Anilina, com 21,37 mAh g⁻¹. No entanto, o material Mn150_Anilina, sintetizado sem surfactante, manteve o melhor desempenho, sugerindo que a ausência de surfactante pode favorecer a formação de estruturas mais eficientes para o transporte de íons e a interação eletroquímica. Alternativamente, essa diferença de desempenho pode estar relacionada a uma proporção inadequada de surfactante utilizada na síntese, ressaltando a necessidade de estudos adicionais com variação da concentração desses surfactantes para compreender melhor a sua influência na formação e nas propriedades eletroquímicas dos materiais.

A análise da *rate capability* revelou que os materiais sintetizados em anilina apresentaram maior capacidade de manter o desempenho eletroquímico em diferentes densidades de corrente. Especificamente, o Mn150_Anilina demonstrou uma *rate capability* de 53,97%, enquanto o Mn120_Anilina atingiu 50,10%. Em contraste, os materiais sintetizados em água, Mn120_Água e Mn150_Água, apresentaram valores de 31,85% e 18,62%, respectivamente. Além disso, a adição de surfactantes resultou em uma redução geral na *rate capability*, com valores de 27,01% para Mn150_PVP_Anilina, 27,00% para Mn150_Triton_Anilina e 35,12% para Mn150_Tween_Anilina.

O teste de ciclagem do material Mn150_Anilina demonstrou uma estabilidade cíclica notável, com retenção de capacidade de 72,68% após 5000 ciclos em uma densidade de corrente de 2,00 A g⁻¹. Esse desempenho é comparável ou até superior ao de outros sistemas relatados na literatura, que utilizam materiais mais caros e menos abundantes, como níquel e potássio, além do uso de eletrólitos orgânicos.

Por fim, este estudo demonstrou que a síntese solvotermal utilizando anilina como solvente, sem a necessidade de surfactante, constitui uma rota viável para a obtenção de materiais com alto desempenho eletroquímico. A combinação de alta capacidade específica, boa *rate capability* e estabilidade cíclica destaca o Mn150_Anilina como um candidato promissor para aplicação prática em dispositivos de armazenamento de energia, com potencial para competir com sistemas mais caros e complexos. Futuros estudos podem explorar ainda mais a sua eficiência e durabilidade, consolidando sua posição como uma alternativa viável e favorável no campo de armazenamento de energia.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho abriu caminho para diversas possibilidades de investigação e desenvolvimento futuro dos PBAs. Para uma melhor compreensão da estrutura dos PBAs obtidos e dos mecanismos de formação desses em meio de anilina, estudos futuros devem incluir análises químicas como espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e análise quantitativa através de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (ICP). Os materiais também devem ser estudados através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) para compreender ainda mais seus aspectos morfológicos.

Outro aspecto relevante a ser explorado é otimização das condições de síntese. Ainda há espaço para explorar diferentes condições de síntese, como variações na temperatura, tempo de reação e concentração de reagentes, para otimizar a cristalinidade, morfologia e desempenho eletroquímico dos materiais. Estudos sistemáticos podem ajudar a identificar as condições ideais para maximizar a capacidade específica e a estabilidade cíclica.

A respeito dos surfactantes, vale abrir espaço para a investigação de surfactantes com diferentes propriedades, uma vez que, existe a possibilidade de surfactantes iônicos ou aqueles com grupos funcionais específicos que poderiam ser explorados para melhorar a dispersão das partículas e a morfologia dos materiais. Outro aspecto é a quantidade de surfactante utilizada que pode ser ajustada para avaliar seu impacto na morfologia e desempenho eletroquímico. Estudos de concentração poderiam revelar uma proporção ideal que maximize o controle do crescimento de partículas sem comprometer a condutividade elétrica.

Do ponto de vista estrutural, a modificação da rede dos PBAs pode ser investigada. A substituição parcial do manganês por outro metal de transição, como cobalto, níquel ou cobre, pode ser explorada para melhorar a estabilidade e a capacidade específica dos materiais. Outro aspecto, é a obtenção de compósitos com materiais de carbono, que pode ser investigada com o intuito de aprimorar a condutividade elétrica e a estabilidade estrutural dos materiais..

Por fim, a avaliação do desempenho desses materiais em células completas de supercapacitores híbridos de íons sódio, utilizando eletrólito aquoso, pode fornecer *insights* adicionais sobre seu desempenho em condições práticas, explorando sua aplicabilidade em sistemas de armazenamento de energia. Essa compreensão será fundamental para a validação prática dos PBAs sintetizados e os tornar candidatos com potencial para aplicações em tecnologias avançadas.

REFERÊNCIAS

- ABBASPOUR, M. *et al.* Design and Physico-mechanical Evaluation of Fast-dissolving Valsartan Polymeric Drug Delivery System by Electrospinning Method. **Iranian Journal of Basic Medical Sciences**, v. 24, n. 12, p. 1683–1694, 1 dez. 2021.
- AHUJA, I. S. *et al.* The Preparation and Spectroscopic Properties of some Aniline Complexes of Transition Metal Halides. **Nucl. Chem**, v. 27, n. 5, p. 1105–1110, 11 nov. 1965.
- AZIZ, S. B. *et al.* Electrochemical Properties of a Novel EDLC Derived from Plasticized Biopolymer Based Electrolytes with Valuable Energy Density Close to NiMH Batteries. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 1 dez. 2023.
- BAGOTSKY, V. S.; SKUNDIN, A. M.; VOLFKOVICH, Y. M. Main Battery Types. Em: **Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors**, p. 11–25. 2015.
- BARLOW, K. *et al.* Photoinduced Jahn-Teller switch in Mn(III) Terpyridine Complexes. **Dalton Transactions**, v. 51, n. 28, p. 10751–10757, 10 maio 2022.
- BOMMIREDDY, P. REDDY *et al.* Prussian Blue Analogue $\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$ Cuboids as an Electrode Material for High-performance Supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 513, 30 nov. 2021.
- BORNAMEHR, B. *et al.* Prussian Blue and its Analogues as Functional Template Materials: Control of Derived Structure Compositions and Morphologies. **Journal of Materials Chemistry A**. Royal Society of Chemistry, , 15 mar. 2023.
- BOSTRÖM, H. L. B. *et al.* The Pressure Response of Jahn-Teller-distorted Prussian Blue Analogues. **Chemical Science**, v. 15, n. 9, p. 3155–3164, 23 jan. 2024.
- BRANT, W. R. *et al.* Selective Control of Composition in Prussian White for Enhanced Material Properties. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 18, p. 7203–7211, 24 set. 2019.

CAMACHO, P. S. *et al.* Impact of Synthesis Conditions in Na-Rich Prussian Blue Analogues. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 36, p. 42682–42692, 15 set. 2021.

CARRIER, M. *et al.* Thermogravimetric Analysis as a new Method to Determine the Lignocellulosic Composition of Biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011.

CARTER, J. L.; KELLY, C. A.; JENKINS, M. J. Processing Optimization of PEDOT:PSS and PEDOT:PSS/Tween 80 films. **Polymer Journal**, v. 55, n. 3, p. 253–260, 1 mar. 2023.

CATTERMULL, J.; PASTA, M.; GOODWIN, A. L. Structural Complexity in Prussian Blue Analogues. **Materials Horizons**. Royal Society of Chemistry, 1 dez. 2021.

CHAE, M. S.; ELIAS, Y.; AURBACH, D. Tunnel-Type Sodium Manganese Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. **Chem. Electro. Chem.** John Wiley and Sons Inc, 1 mar. 2021.

CHEN, C. *et al.* Synthesis, Microstructure, and Properties of Novel Series of (Ti, W, Mo, Nb, Ta) (C_{0.78}, N_{0.22}) High Entropy Ceramic-based Cermets. **Ceramics International**, v. 50, n. 3, p. 5570–5578, 1 fev. 2024a.

CHEN, J. *et al.* Optimization Strategies Toward Functional Sodium-Ion Batteries. **Energy and Environmental Materials**. John Wiley and Sons Inc, 1 jul. 2023.

CHEN, M. *et al.* Electrochemical Energy Storage Devices Working in Extreme Conditions. **Energy and Environmental Science**. Royal Society of Chemistry, 1 jun. 2021.

CHEN, W. C. *et al.* Effect of Sodium Content on Electrochemical Performance of Prussian Blue Analogues Electrode Materials for Sodium Ion Batteries. **Solid State Ionics**, v. 406, 1 mar. 2024b.

CHEN, X. *et al.* Triton X-100–Assisted Synthesis of Layered Nanosheet-assembled Flower-like BiOBr Nanostructures with Enhanced Visible-light Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 24, n. 6, 1 jun. 2022.

CHODANKAR, N. R. *et al.* True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. **Small**. Wiley-VCH Verlag, 1 set. 2020.

CONCINA, I. An Old Material for a New World: Prussian Blue and Its Analogues as Catalysts for Modern Needs. **Inorganics**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 1 abr. 2024.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors**. Springer US, 1999.

DAI, J. *et al.* High-Voltage Potassium Hexacyanoferrate Cathode via High-Entropy and Potassium Incorporation for Stable Sodium-Ion Batteries. **ACS Nano**, v. 17, n. 21, p. 20949–20961, 14 nov. 2023.

DAS, A. *et al.* Metal Oxide Nanosheet: Synthesis Approaches and Applications in Energy Storage Devices (Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors). **Nanomaterials**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute MDPI, 1 mar. 2023.

DAVIDSON, D. **The Prussian Blue Paradox**. 1918.

DENG, L. *et al.* Facile one-step Carbothermal Reduction Synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ Serving as Cathode for Sodium Ion Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 298, p. 459–467, 1 mar. 2019.

DIEZ, N.; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. A Dual Carbon Na-ion Capacitor Based on Polypyrrole-derived Carbon Nanoparticles. **Carbon**, v. 201, p. 1126–1136, 5 jan. 2023.

DING, Y.; CAI, P.; WEN, Z. Electrochemical Neutralization Energy: From Concept to Devices. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 3, p. 1495–1511, 7 fev. 2021.

DISSANAYAKE, S. M. B. *et al.* Effect of Triton X-100 Surfactant Concentration on the Wettability of Polyethylene-based Separators used in Supercapacitors. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 9, n. 4, 1 dez. 2024.

DONG, W. *et al.* Materials Design and Preparation for High Energy Density and High Power Density Electrochemical Supercapacitors. **Materials Science and Engineering R: Reports**. Elsevier Ltd, 1 fev. 2023a.

DONG, X. *et al.* Preparation of Low-Defect Manganese-Based Prussian Blue Cathode Materials with Cubic Structure for Sodium-Ion Batteries via Coprecipitation Method. **Molecules**, v. 28, n. 21, 1 nov. 2023b.

DU, G.; PANG, H. Recent Advancements in Prussian Blue Analogues: Preparation and Application in Batteries. **Energy Storage Materials**. Elsevier B.V., 1 abr. 2021.

DUTTA, N. *et al.* A Guideline to Determine Faradaic Efficiency in Electrochemical CO₂ Reduction. ACS Energy Letters. **American Chemical Society**, 12 jan. 2024.

EL MOUSLY, D. A. *et al.* Synthesis of Prussian Blue Analogue and Its Catalytic Activity Toward Reduction of Environmentally Toxic Nitroaromatic Pollutants. **ACS Omega**, v. 7, n. 47, p. 43139–43146, 29 nov. 2022.

ESCALANTE, J. *et al.* Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other Biomass Wastes for Biofuel Production and Circular Bioeconomy: A review of Thermogravimetric Analysis (TGA) approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 169, 1 nov. 2022.

FAN, L. *et al.* Synthesis of Truncated Octahedral Zinc-doped Manganese Hexacyanoferrates and Low-temperature Calcination Activation for Lithium-ion Battery. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 607, p. 1898–1907, 1 fev. 2022.

FAN, S. *et al.* The Design and Synthesis of Prussian Blue Analogs as a Sustainable Cathode for Sodium-ion Batteries. **SusMat**, v. 3, n. 6, p. 749–780, dez. 2023a.

FAN, Y. *et al.* Honeycomb Structured Nano MOF for High-performance Sodium-ion Hybrid Capacitor. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, 15 jan. 2023b.

FENG, F. *et al.* Hierarchical Hollow Prussian Blue Rods Synthesized via Self-Sacrifice Template as Cathode for High Performance Sodium Ion Battery. **Small Methods**, v. 3, n. 4, 1 abr. 2019.

FENG, J. *et al.* Synthesis and Electrochemical Properties of Co-free P2/O3 biphasic $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ Cathode Material for Sodium-ion Batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 916, 1 jul. 2022.

FERNÁNDEZ-ROPERO, A. J. *et al.* Electrochemical Characterization of $\text{NaFe}_2(\text{CN})_6$ Prussian Blue as Positive Electrode for Aqueous Sodium-ion Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 352–357, 20 ago. 2016.

GE, L. *et al.* Elaborating the Crystal Water of Prussian Blue for Outstanding Performance of Sodium Ion Batteries. **ACS Nano**, v. 18, n. 4, p. 3542–3552, 30 jan. 2024.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. Boston, MA: Springer US, 2003.

GUIMARÃES, L. DE M. **Perfis de Espalhamento Raman Ressonante em Estruturas Unidimensionais de Carbono: Cadeias Lineares e Nanotubos Quiralmente Enriquecidos**. 2011.

HAIGHT, S. M.; SCHWARTZ, D. T.; LILGA, M. A. In Situ Oxidation State Profiling of Nickel Hexacyanoferrate Derivatized Electrodes Using Line-Imaging Raman Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 146, n. 5, p. 1866-1872, 1999.

HAN, C. *et al.* Recent Progress on Two-dimensional Carbon Materials for Emerging Post-lithium (Na^+ , K^+ , Zn^{2+}) Hybrid Supercapacitors. **Polymers**. MDPI AG, 1 jul. 2021.

HARBOURNE, E. A. *et al.* **Rules Governing Jahn-Teller order in Prussian Blue Analogues**. 23 ago. 2024.

HU, Z. *et al.* High Specific Capacitance of Polyaniline/mesoporous Manganese Dioxide Composite Using KI-H₂SO₄ Electrolyte. **Polymers**, v. 7, n. 10, p. 1939–1953, 2015.

HUANG, J. *et al.* **Recent Progress of Rechargeable Batteries Using Mild Aqueous Electrolytes. Small Methods.** John Wiley and Sons Inc, 1 jan. 2019.

HUANG, Y. *et al.* A Novel Border-rich Prussian Blue Synthesized by Inhibitor Control as Cathode for Sodium Ion Batteries. **Nano Energy**, v. 39, p. 273–283, 1 set. 2017.

ITAYA, K.; TAKA, T. A.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. **Adv. Inorg. Chem. Radiochem.** v. 104, p. 4767-4772, 1982.

IVANOV, V. D. **Four decades of electrochemical investigation of Prussian blue. Ionics.** Springer, 1 fev. 2020.

JIANG, L. *et al.* Building Aqueous K-ion Batteries for Energy Storage. **Nature Energy**, v. 4, n. 6, p. 495–503, 1 jun. 2019.

JIANG, M. *et al.* Balanced Coordination Enables Low-defect Prussian Blue for Superfast and Ultrastable Sodium Energy Storage. **Nano Energy**, v. 102, 1 nov. 2022.

JIANG, Y. *et al.* Recent Progress and Prospects of Pitch-based Carbon Anodes for Alkali Metal-ion (Li/Na/K) Batteries. **Journal of Energy Storage.** Elsevier Ltd, 25 nov. 2023.

KHAN, T. *et al.* Comprehensive Review on Latest Advances on Rechargeable Batteries. **Journal of Energy Storage.** Elsevier Ltd, 1 jan. 2023.

KHRAMTSOV, P. *et al.* Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles in water/alcohol mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 686, 5 abr. 2024.

KJELDGAARD, S. *et al.* Strategies for Synthesis of Prussian Blue Analogues. **Royal Society Open Science**, v. 8, n. 1, 1 jan. 2021.

KOUR, S.; TANWAR, S.; SHARMA, A. L. A review on Challenges to Remedies of MnO₂ Based Transition-metal oxide, hydroxide, and layered double Hydroxide Composites for Supercapacitor Applications. **Materials Today Communications**. Elsevier Ltd, 1 ago. 2022.

KUMAR, A. *et al.* Ion transport, dielectric, and Electrochemical Properties of Sodium Ion-conducting Polymer Nanocomposite: Application in EDLC. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 13, p. 10873–10888, 1 jul. 2020.

LAMPRECHT, X. *et al.* Fast-Charging Capability of Thin-Film Prussian Blue Analogue Electrodes for Aqueous Sodium-Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, n. 19, p. 23951–23962, 17 maio 2023.

LI, H. *et al.* Crystal Face Dominated Fabrication of Prussian Blue Analogue with Oriented Growth and Naturally Nonpreferred Unsaturated Coordination Center. **Small**, v. 19, n. 15, 12 abr. 2023.

LI, L. *et al.* A Low-Strain Potassium-Rich Prussian Blue Analogue Cathode for High Power Potassium-Ion Batteries. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, n. 23, p. 13050–13056, 1 jun. 2021.

LI, M. *et al.* Structural Evolution of Manganese Prussian Blue Analogue in Aqueous ZnSO₄ Electrolyte. **Small**, 19 dez. 2024.

LI, W. J. *et al.* Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues. **Small**. Wiley-VCH Verlag, 1 ago. 2019.

LI, X.; WEI, B. Supercapacitors Based on Nanostructured Carbon. **Nano Energy**, v. 2, p. 159-17, 2013.

LI, Y.; LAM, K. H.; HOU, X. CNT-modified Two-phase Manganese Hexacyanoferrate as a Superior Cathode for Sodium-ion Batteries. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 8, n. 7, p. 1819–1830, 7 abr. 2021.

LIU, H. *et al.* Transition Metal Based Battery-type Electrodes in Hybrid Supercapacitors: A Review. **Energy Storage Materials**. Elsevier B.V., 1 jun. 2020.

LIU, J. *et al.* Conductive Polymer Electrode Materials With Excellent Mechanical and Electrochemical Properties for Flexible Supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 74, 25 dez. 2023.

LIU, P. *et al.* Synthesis of Cobalt-iron Prussian Blue Analogues Nanotubes by CTAB Soft-template Method. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, n. 5, p. 1336–1338, 20 maio 2010.

LIU, S. *et al.* Recent Advances and Perspectives of Battery-Type Anode Materials for Potassium Ion Storage. **ACS Nano**. American Chemical Society, 28 dez. 2021.

LIU, X. H. *et al.* Advanced Characterization Techniques Paving the Way for Commercialization of Low-Cost Prussian Blue Analog Cathodes. **Advanced Functional Materials**. John Wiley and Sons Inc, 1 fev. 2022.

LIU, Y. *et al.* Sodium storage in Na-rich $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanocubes. **Nano Energy**, v. 12, p. 386?393-393, 1 mar. 2015.

LIU, Y. *et al.* Recent progress of manganese-based Prussian blue analogue cathode materials for sodium-ion batteries. **Ionics**. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 1 jan. 2024.

LUO, Y. *et al.* In situ Polyaniline Coating of Prussian Blue as Cathode Material for Sodium-ion Battery. **Royal Society Open Science**, v. 8, n. 11, 2021.

LV, S. *et al.* Recent Design and Control of Carbon Materials for Supercapacitors. **Journal of Materials Science**. Springer, 1 jan. 2021.

MA, C. *et al.* Novel One-pot Solvothermal Synthesis of High-performance Copper Hexacyanoferrate for Cs^+ Removal from Wastewater. **Journal of Chemistry**, v. 2021, 2021.

MERINO, E. G. *et al.* Investigating the Influence of Morphology in the Dynamical Behavior of Semicrystalline Triton X-100: Insights in the Detection/nondetection of the α' -process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 33, p. 9793–9805, 22 ago. 2013.

MIAO, T. *et al.* Composite Cathode with Low-defect NiFe Prussian Blue Analogue on Reduced Graphene Oxide for Aqueous Sodium-ion Hybrid Supercapacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 648, p. 768–777, 15 out. 2023.

MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. Iron Hexacyanoferrate Films: Spectroelectrochemical Distinction and Electrodeposition Sequence of “Soluble” (K^+ -containing) and “Insoluble” (K^+ -free) Prussian Blue, and Composition Changes in Polyelectrochromic Switching. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** 1984.

NAKAMOTO, K. *et al.* Effect of Concentrated Electrolyte on Aqueous Sodium-ion Battery with Sodium Manganese Hexacyanoferrate Cathode. **Electrochemistry**, v. 85, n. 4, p. 179–185, 2017.

NAMSHEER, K.; ROUT, C. S. Conducting Polymers: A Comprehensive Review on Recent Advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**. Royal Society of Chemistry, 3 fev. 2021.

NASRAZADANI, S.; HASSANI, S. Modern Analytical Techniques in Failure Analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. Em: **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry**. Elsevier, 2015. p. 39–54.

NEALE, Z. G.; LIU, C.; CAO, G. Effect of Synthesis pH and EDTA on Iron Hexacyanoferrate for Sodium-ion Batteries. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 6, p. 2884–2891, 1 jun. 2020.

NEERAJA, R.; HIMA BINDU, G. Speciation Study Involving Mononuclear Binary Transition Metal (Co^{II} , Ni^{II} and Cu^{II}) Complexes of L-methionine in Non-ionic Micellar Medium. **Heliyon**, v. 7, n. 4, 1 abr. 2021.

NGUYEN, L. H. B. *et al.* Monitoring the Crystal Structure and the Electrochemical Properties of $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ through Fe^{3+} Substitution. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 42, p. 38808–38818, 23 out. 2019.

NGUYEN, T. P.; KIM, I. T. Vanadium Ferrocyanides as a Highly Stable Cathode for Lithium-Ion Batteries. **Molecules**, v. 28, n. 2, 1 jan. 2023.

NGUYEN, T. X. *et al.* Modified Multi-metal Prussian Blue Analogues Toward High-Performance Cathode for Sodium-ion Battery. **Journal of Power Sources**, v. 624, 30 dez. 2024.

NIE, C. *et al.* Synthesis of Manganese-Based Prussian Blue Nanocubes with Organic Solvent as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 28, p. 3277–3286, 31 jul. 2019.

NWAMBA, O. C. *et al.* Electrochemical Stability and Capacitance of in-situ Synthesized Prussian Blue on Thermally-activated Graphite. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 7, 1 jul. 2019.

PACKER, N. H.; BERSTEN, M. A. Effect of Tween 80 on the Morphology of *Trigonopsis variabilis*. **Journal of General Microbiology**. v. 101, p. 233-236, 1977.

PANCHU, S. J.; RAJU, K.; SWART, H. C. Emerging Two-Dimensional Intercalation Pseudocapacitive Electrodes for Supercapacitors. **Chem. Electro. Chem.** John Wiley and Sons Inc, 1 ago. 2024.

PARRA, J. G. *et al.* Effect of Triton X-100 Surfactant on the Interfacial Activity of Ionic Surfactants SDS, CTAB and SDBS at the air/water Interface: A Study Using Molecular Dynamic Simulations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 603, 20 out. 2020.

PENG, F. *et al.* Highly Crystalline Sodium Manganese Ferrocyanide Microcubes for Advanced Sodium Ion Battery Cathodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 39, p. 22248–22256, 2019.

PENG, J. *et al.* Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. **Advanced Materials**. John Wiley and Sons Inc, 1 abr. 2022.

PENG, J. *et al.* Defect-Healing Induced Monoclinic Iron-Based Prussian Blue Analogs as High-Performance Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. **Small**, v. 19, n. 36, 6 set. 2023.

PERVAIZ, M. *et al.* An Overview of Aniline-Based Schiff Base Metal Complexes: Synthesis, Characterization and Biological Activities - a review. **Inorganic Chemistry Communications**. Elsevier B.V., 1 jan. 2024.

PRAMUANJAROENKIJ, A.; KAKAÇ, S. The Fuel Cell Electric Vehicles: The Highlight review. **International Journal of Hydrogen Energy**. Elsevier Ltd, 22 mar. 2023.

PRASANNA NAGA PUNEETH, N. *et al.* Interplay Between Ni and Fe-ions Substituted Mn-Rich Prussian Blue Analogues as a Promising Cathode for High-Energy K-ion Batteries. **Energy and Fuels**, 2024.

QIAO, Y. *et al.* Prussian Blue Coupling With Zinc Oxide as a Protective Layer: An Efficient Cathode for High-rate Sodium-ion Batteries. **Chemical Communications**, v. 55, n. 4, p. 549–552, 2019.

QIN, M. *et al.* Realizing Superior Prussian Blue Positive Electrode for Potassium Storage via Ultrathin Nanosheet Assembly. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 13, p. 11564–11570, 1 jul. 2019.

QIU, S. *et al.* NASICON-type $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ as a Low-cost and High-rate Anode Material for Aqueous Sodium-ion Batteries. **Nano Energy**, v. 64, 1 out. 2019.

QIU, S. *et al.* Prussian Blue Analogues as Electrodes for Aqueous Monovalent Ion Batteries. **Electrochemical Energy Reviews**. Springer, 1 jun. 2022.

QU, L. *et al.* New Engineering Science Insights into the Electrode Materials Pairing of Electrochemical Energy Storage Devices. **Advanced Materials**, v. 36, n. 35, 28 ago. 2024.

REHMAN, R. *et al.* Highly Crystalline Nickel Hexacyanoferrate as a Long-life Cathode Material for Sodium-ion Batteries. **RSC Advances**, v. 10, n. 45, p. 27033–27041, 21 jun. 2020.

REN, H. *et al.* Na⁺ pre-intercalated Na_{0.11}MnO₂ on Three-dimensional Graphene as Cathode for Aqueous Zinc ion Hybrid Supercapacitor with High Energy Density. **Carbon**, v. 198, p. 46–56, 15 out. 2022.

REN, W. *et al.* Prussian White Hierarchical Nanotubes with Surface-Controlled Charge Storage for Sodium-Ion Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 15, 11 abr. 2019.

ŞAHİN, M. E.; BLAABJERG, F.; SANGWONGWANICH, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. **Energies**. MDPI, 1 fev. 2022.

SALLEH, N. A. *et al.* Electrode polymer binders for supercapacitor applications: A review. **Journal of Materials Research and Technology**. Elsevier Editora Ltda, 1 mar. 2023.

SAMAIN, L. *et al.* Redox reactions in Prussian blue Containing Paint Layers as a Result of Light Exposure. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 4, p. 524–535, abr. 2013.

SARKAR, D. *et al.* Metavalent Bonding in GeSe Leads to High Thermoelectric Performance. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, n. 18, p. 10350–10358, 26 abr. 2021.

SENTHIL, T. *et al.* Low-dimensional Carbon-based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage Applications. Em: **Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems**. Elsevier, 2020. p. 15–68.

SHARMA, V.; GHATAK, K.; DATTA, D. Two-dimensional Materials and its Heterostructures for Energy Storage. Em: **Synthesis, Modelling and Characterization of 2D Materials and their Heterostructures**. Elsevier, 2020. p. 385–401.

SHEN, L. *et al.* Monoclinic Bimetallic Prussian Blue Analog Cathode with High Capacity and Long Life for Advanced Sodium Storage. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 21, p. 24332–24340, 1 jun. 2022.

SHEN, Z. *et al.* Na-Rich Prussian White Cathodes for Long-Life Sodium-Ion Batteries. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 12, p. 16121–16129, 3 dez. 2018.

SHI, C. *et al.* A Phase Transition Coordinated Monoclinic Fe-based Prussian Blue for High-performance Sodium-ion Battery Cathode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1009, 25 dez. 2024a.

SHI, J. *et al.* Structural Properties, design strategies, and Morphology Control of Micro/nanoscaled Prussian Blue and its Analogues. **Materials Today Chemistry**. Elsevier Ltd, 1 jun. 2024b.

SHRESTHA, P.; BAZYLAK, A. Pursuit of Next-generation Electrochemical Energy Devices. **Electrochimica Acta**, v. 464, 1 out. 2023.

SIGEL, H. *et al.* “Hard and Soft” Behavior of Mn^{*+} , Cu^{*+} , and Zn^{*+} with Respect to Carboxylic Acids and α -Oxy- or α -Thio-Substituted Carboxylic Acids of Biochemical Significance. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 130, p. 514-520, 1969.

SILAA, M. Y. *et al.* Design and Implementation of High Order Sliding Mode Control for PEMFC Power System. **Energies**, v. 13, n. 17, 1 set. 2020.

SINGH, A. N. *et al.* Unleashing the Potential of Sodium-Ion Batteries: Current State and Future Directions for Sustainable Energy Storage. **Advanced Functional Materials**. John Wiley and Sons Inc, 9 nov. 2023.

SINGH, B.; INDRA, A. Prussian Blue and Prussian Blue Analogue-derived Materials: Progress and Prospects for Electrochemical Energy Conversion. **Materials Today Energy**. Elsevier Ltd, 1 jun. 2020.

SOLTANI, N. *et al.* Influence of the Polyvinyl Pyrrolidone Concentration on Particle Size and Dispersion of ZnS Nanoparticles Synthesized by Microwave Irradiation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 10, p. 12412–12427, 2012.

SONG, J. *et al.* Removal of Interstitial H₂O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-ion Battery. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2658–2664, 25 fev. 2015.

SONG, Y. *et al.* Mn₃O₄ Nanoparticles in situ Embedded in TiO₂ for High-Performance Na-ion Capacitor: Balance Between 3D Ordered Hierarchically Porous Structure and Heterostructured Interfaces. **Chemical Engineering Journal**, v. 447, 1 nov. 2022.

SONG, Z. *et al.* Cobalt Hexacyanoferrate/MnO₂ Nanocomposite for Asymmetrical Supercapacitors with Enhanced Electrochemical Performance and its Charge Storage Mechanism. **Journal of Power Sources**, v. 465, 31 jul. 2020.

SUEMOTO, T. *et al.* Dynamics of the Charge Transferred States Relevant to Magnetic Phase Transition in Rubidium Manganese Hexacyanoferrate. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 12, p. 1775–1778, dez. 2009.

SUN, C. *et al.* Low-Temperature Carbonized Nitrogen-Doped Hard Carbon Nanofiber Toward High-Performance Sodium-Ion Capacitors. **Energy and Environmental Materials**, v. 6, n. 4, 1 jul. 2023.

SUN, J. *et al.* Elevating the Discharge Plateau of Prussian Blue Analogs Through Low-spin Fe redox Induced Intercalation Pseudocapacitance. **Energy Storage Materials**, v. 43, p. 182–189, 1 dez. 2021.

SUN, J.; DONG, Y.; KONG, C. Synthesis of Na₂MnFe(CN)₆ and its Application as Cathode Material for Aqueous Rechargeable Sodium-ion Battery. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 19, p. 117-119, 2019.

SURENDRA, T. V.; ESPENTI, C. S.; ARUNACHALAM, S. V. Nanostructured Materials for Photocatalytic Energy Conversion. Em: **Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems**. Elsevier, 2020. p. 325–343.

TAHERIAN, A. *et al.* The effect of Triton X100 and Tween 80 surfactants on Diesel Removal From soil using Electrokinetic Remediation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2024.

TANG, Y. *et al.* High-Performance Manganese Hexacyanoferrate with Cubic Structure as Superior Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 10, 1 mar. 2020.

TANG, Y. *et al.* Epitaxial Nucleation of $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6@\text{rGO}$ with Improved Lattice Regularity as Ultrahigh-Rate Cathode for Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 14, n. 7, 16 fev. 2024.

TAPIA-RUIZ, N. *et al.* 2021 Roadmap for Sodium-ion Batteries. **JPhys Energy**, v. 3, n. 3, 1 jul. 2021.

VLADIMIR S. B.; ALEXANDER M. S.; YURIJ M. V. **Batteries With Aqueous Electrolytes**. 2015.

WANG, B. *et al.* Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. **iScience**, 2018a.

WANG, C. C. *et al.* Hollow Layered Iron-Based Prussian Blue Cathode with Reduced Defects for High-Performance Sodium-Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 16, n. 15, p. 18959–18970, 17 abr. 2024.

WANG, F.; TANG, M. A Quantitative Analytical Model for Predicting and Optimizing the Rate Performance of Battery Cells. **Cell Reports Physical Science**, 2020.

WANG, J. *et al.* Sodium-rich Iron Hexacyanoferrate with Nickel Doping as a High Performance Cathode for Aqueous Sodium Ion Batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 818, p. 10–18, 1 jun. 2018b.

WANG, M. *et al.* Heterointerface Synergistic Na^+ Storage Fundamental Mechanism for CoSeO_3 Playing as Anode for Sodium Ion Batteries/capacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, 1 abr. 2022a.

WANG, S. *et al.* Organic Solvothermal Method Promoted Monoclinic Prussian Blue as a Superior Cathode for Na-Ion Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 6, p. 6927–6935, 27 jun. 2022b.

WANG, W. *et al.* Reversible Structural Evolution of Sodium-rich Rhombohedral Prussian Blue for Sodium-ion Batteries. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 1 dez. 2020a.

WANG, Z. *et al.* A String of Nickel Hexacyanoferrate Nanocubes Coaxially Grown on a CNT@bipolar Conducting Polymer as a High-performance Cathode Material for Sodium-ion Batteries. **Nanoscale**, v. 9, n. 2, p. 823–831, 14 jan. 2017.

WANG, Z. *et al.* An Anionic-MOF-Based Bifunctional Separator for Regulating Lithium Deposition and Suppressing Polysulfides Shuttle in Li–S Batteries. **Small Methods**, v. 4, n. 7, 1 jul. 2020b.

WANG, Z. *et al.* Sodium Storage and Capacity Retention Behavior Derived from High-spin/low-spin Fe redox Reaction in Monoclinic Prussian Blue Based on Operando Mössbauer Characterization. **Nano Energy**, v. 109, 1 maio 2023.

WAZEER, W. *et al.* Ultra-fast Green Microwave Assisted Synthesis of NaFePO₄-C Nanocomposites for Sodium Ion Batteries and Supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022.

WEI, T. *et al.* Comprehensive Analysis and Mitigation Strategies for Safety Issues of Sodium-ion Batteries. **Rare Metals**. Springer, 1 abr. 2024.

XIANG, B. *et al.* Common Ion Effect Enhanced Cobalt Hexacyanoferrate for Aqueous Na-ion Battery. **Composites Part B: Engineering**, v. 246, 1 nov. 2022.

XIAO, Y. *et al.* Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Battery Cathodes: A Review of Mechanistic Insights, Current Challenges, and Future Pathways. **Small**. John Wiley and Sons Inc, 28 ago. 2024.

XIONG, H.; PENG, S.; ZHANG, B. Tween 80 and Triton X-100 Effects on Morphological Evolvement and Stability of Schwertmannite During Bacterial Reproduction. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 12, p. 13399–13410, 1 dez. 2023.

XU, X. *et al.* Construction of Polyaniline Coated FeMnCu co-doped Prussian Blue Analogue as Cathode for Sodium Ion Battery. **Electrochimica Acta**, v. 471, 10 dez. 2023.

XU, Y. *et al.* Structure Distortion Induced Monoclinic Nickel Hexacyanoferrate as High-Performance Cathode for Na-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 4, 24 jan. 2019.

XU, Y. *et al.* Crystallization-induced Ultrafast Na-ion Diffusion in Nickel Hexacyanoferrate for High-performance Sodium-ion Batteries. **Nano Energy**, v. 67, 1 jan. 2020.

XU, Y. G.; LIU, J.; KONG, L. BIN. Zn-doped CoS₂ Nanospheres Embedded on Two Dimensional Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Enhanced Sodium-ion Hybrid Capacitors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 16, p. 12819–12831, 1 jun. 2022.

YAMADA, H. *et al.* Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals†. **Electrochemistry**, v. 90, n. 10, 2022.

YAN, C. *et al.* A Low-defect and Na-enriched Prussian Blue Lattice with Ultralong Cycle Life for Sodium-ion Battery Cathode. **Electrochimica Acta**, v. 332, 1 fev. 2020.

YAN, Y. *et al.* A Na-rich Manganese Hexacyanoferrate Hollow Nano-cube with Low Crystal Water and few Defects for Efficient Zn ion Storage in Aqueous Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 462, 10 set. 2023.

YI, H. *et al.* Structure and Properties of Prussian Blue Analogues in Energy Storage and Conversion Applications. **Advanced Functional Materials**. Wiley-VCH Verlag, 1 fev. 2021.

YIN, B. *et al.* Increasing Accessible Subsurface to Improving Rate Capability and Cycling Stability of Sodium-Ion Batteries. **Advanced Materials**, v. 33, n. 37, 1 set. 2021.

YIN, J. *et al.* In Situ Self-Assembly of Core–Shell Multimetal Prussian Blue Analogues for High-Performance Sodium-Ion Batteries. **ChemSusChem**, v. 12, n. 21, p. 4786–4790, 8 nov. 2019.

YING, S. *et al.* Synthesis and Applications of Prussian Blue and Its Analogues as Electrochemical Sensors. **Chem. Plus. Chem.** John Wiley and Sons Inc, 1 dez. 2021.

YOU, Y. *et al.* High-quality Prussian Blue Crystals as Superior Cathode Materials for Room-temperature Sodium-ion Batteries. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1643–1647, 2014.

YOU, Y. *et al.* Sodium Iron Hexacyanoferrate with high Na Content as a Na-rich Cathode Material for Na-ion Batteries. **Nano Research**, v. 8, n. 1, p. 117–128, 1 jan. 2015.

YU, Z. E. *et al.* A vacancy-free Sodium Manganese Hexacyanoferrate as Cathode for Sodium-ion Battery by High-salt-concentration Preparation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 887, 20 dez. 2021.

ZENG, Y. *et al.* Construction of Co–Mn Prussian Blue Analog Hollow Spheres for Efficient Aqueous Zn-ion Batteries. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, n. 41, p. 22189–22194, 4 out. 2021.

ZHANG, L. *et al.* Multifunctional Prussian blue analogous@polyaniline core-shell Nanocubes for Lithium Storage and Overall Water Splitting. **RSC Advances**, v. 7, n. 80, p. 50812–50821, 2017.

ZHANG, L. *et al.* Prussian Blue Analogues and Their Derivatives: From Elaborate Microstructure Design to Boosted Fenton-Like Application. **Accounts of Materials Research**, v. 5, n. 5, p. 585–599, 24 maio 2024a.

ZHANG, Q. *et al.* Surface Engineering Induced core-shell Prussian Blue@polyaniline Nanocubes as a High-rate and Long-life Sodium-ion Battery Cathode. **Journal of Power Sources**, v. 395, p. 305–313, 15 ago. 2018.

ZHANG, R. *et al.* Y-tube Assisted Coprecipitation Synthesis of Iron-based Prussian Blue Analogues Cathode Materials for Sodium-ion Batteries. **RSC Advances**, v. 14, n. 17, p. 12096–12106, 16 abr. 2024b.

ZHANG, T. *et al.* Tissue-derived Carbon Microbelt Paper: A High-initial-coulombic-efficiency and Low-discharge-platform K⁺-storage Anode for 4.5 V Hybrid Capacitors. **Energy and Environmental Science**, v. 15, n. 1, p. 158–168, 1 jan. 2022a.

ZHANG, Z. *et al.* Lithiated Prussian Blue Analogues as Positive Electrode Active Materials for Stable Non-aqueous Lithium-ion Batteries. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, 1 dez. 2022b.

ZHAO, C. *et al.* Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries. **Science**, v. 370 p. 708–711, 2020a.

ZHAO, C. *et al.* Constructing Na-Ion Cathodes via Alkali-Site Substitution. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 17, 1 abr. 2020b.

ZHAO, Y. *et al.* A core-shell Heterostructured CuFe@NiFe Prussian Blue Analogue as a Novel Electrode Material for High-capacity and Stable Capacitive Deionization. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 17, p. 10464–10474, 2019.

ZHOU, A. *et al.* Hexacyanoferrate-Type Prussian Blue Analogs: Principles and Advances Toward High-Performance Sodium and Potassium Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**. Wiley-VCH Verlag, 1 jan. 2021a.

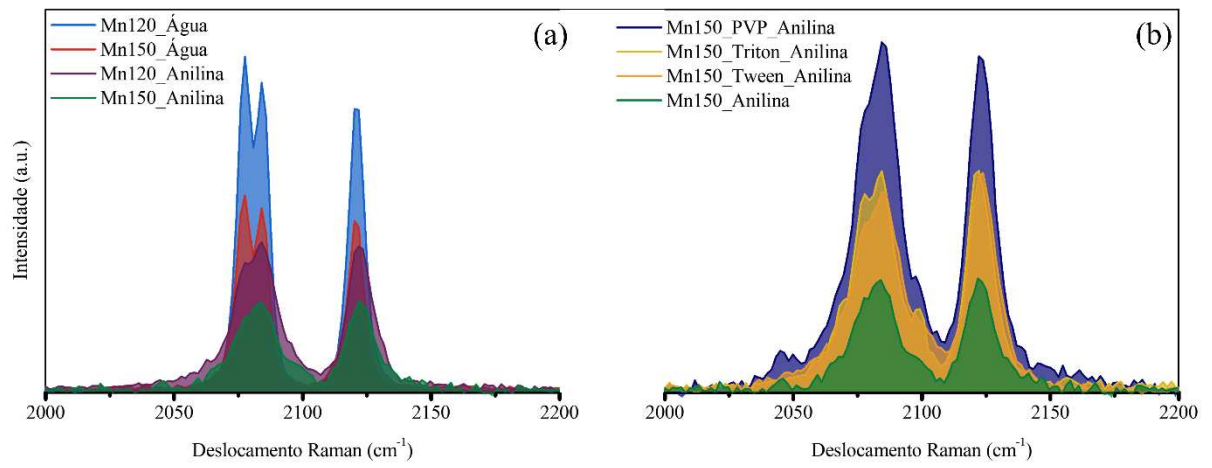
ZHOU, L. *et al.* Prussian Blue as Positive Electrode Material for Aqueous Sodium-ion Capacitor with Excellent Performance. **RSC Advances**, v. 6, n. 111, p. 109340–109345, 2016.

ZHOU, Q. *et al.* Sodium Superionic Conductors (NASICONs) as Cathode Materials for Sodium-ion Batteries. **Springer**, v. 4, p. 793-823, 2021.

ZHU, R. *et al.* Recent Progress of Dimensionally Designed Electrode Nanomaterials in Aqueous Electrochemical Energy Storage. **Journal of Materials Chemistry A**. Royal Society of Chemistry, 21 abr. 2021.

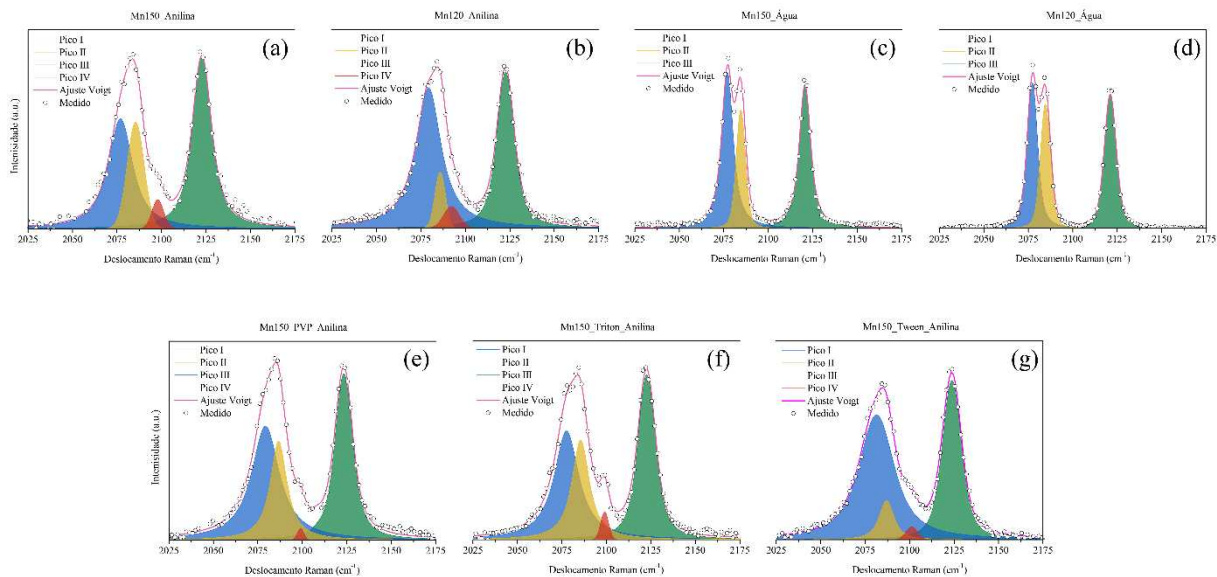
APÊNDICE A

Espectros Raman correlacionando as diferentes intensidade dos picos para os materiais sintetizados: Mn120_Água, Mn150_Água, Mn120_Anilina e Mn150_Anilina (a) e Mn150_Anilina, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina (b).



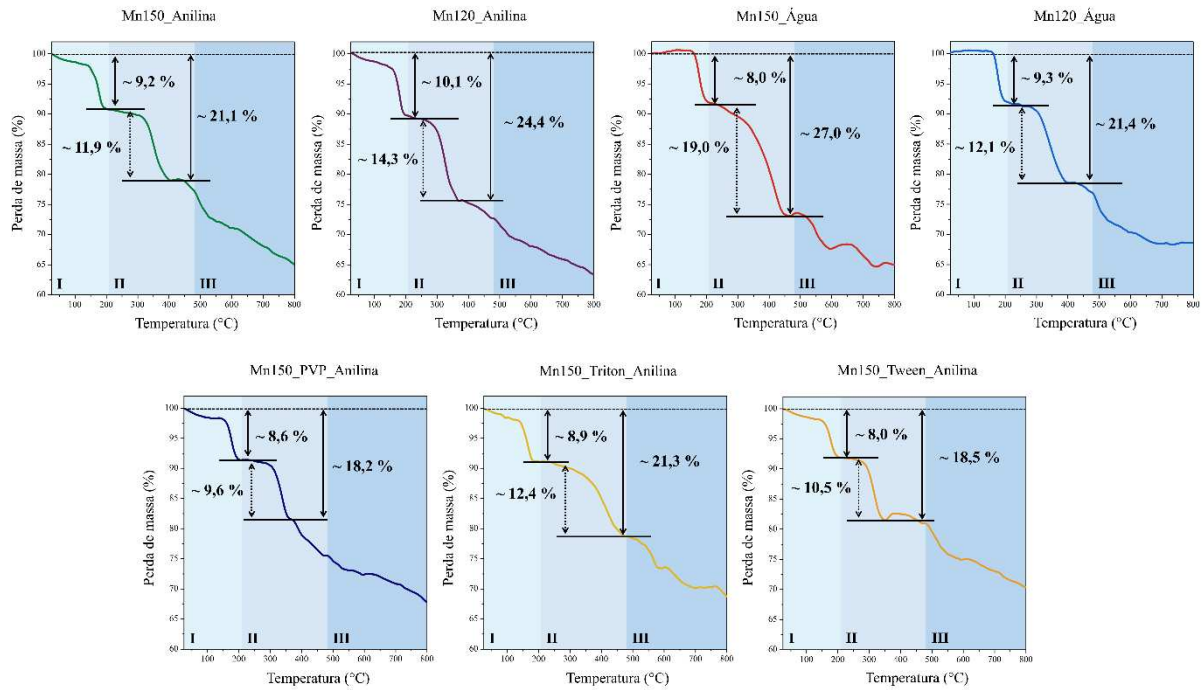
APÊNDICE B

Deconvolução dos picos dos espectros Raman dos materiais Mn150_Anilina (a), Mn120_Anilina (b), Mn150_Água (c), Mn120_Água (d), Mn150_PVP_Anilina (e), Mn150_Triton_Anilina (f) e Mn150_Tween_Anilina (g), utilizando o ajuste Voigt.



APÊNDICE C

Curvas termogravimétricas (TGA) dos materiais sintetizados, correlacionando a porcentagem de perda de massa dos materiais Mn150_Anilina, Mn120_Anilina, Mn150_Água, Mn120_Água, Mn150_PVP_Anilina, Mn150_Triton_Anilina e Mn150_Tween_Anilina.



APÊNDICE D

Curvas derivadas (dQ/dV) dos processos de carga e descarga para todos os materiais analisados: (a) Mn120_Água, (b) Mn150_Água, (c) Mn120_Anilina (d) Mn150_Anilina, (e) Mn150_PVP_Anilina, (f) Mn150_Triton_Anilina e (g) Mn150_Tween_Anilina, obtidos na densidade de corrente de 1 A g^{-1} .

