

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Lorena Almeida Cadête Costa

**ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS E DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS DE
INSERÇÃO DE PRÓTONS**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEx/DQ. 1.394^a

D. 761^a

Lorena Almeida Cadête Costa

**ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS E DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS DE
INSERÇÃO DE PRÓTONS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Luciano Andrey Montoro

Belo Horizonte

2020

C837e Costa, Lorena Almeida Cadête
2020 Estudos físico-químicos e desenvolvimento de
D baterias de inserção de prótons [manuscrito] /Lorena
Almeida Cadête Costa. 2020.
[xvi], 100 f.: il.

Orientador: Luciano Andrey Montoro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

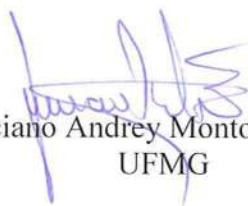
1. Físico-química - Teses 2. Baterias - Teses 3.
Eletroquímica - Teses 4. Pilhas e baterias - Teses
5. Energia - Armazenamento - Teses 6. Voltametria - Teses I.
Montoro, Luciano Andrey - Orientador II. Título.

CDU 043

"Estudos Físico-Químicos e Desenvolvimento de Bateriais de Inserção de Prótons"

Lorena Almeida Cadête Costa

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Luciano Andrey Montoro - Orientador
UFMG



Prof. Tulio Matencio
UFMG



Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2020.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Elizabeth e Ailton, que desde sempre estiveram ao meu lado potencializando o meu melhor e fomentando meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus maravilhosos e amados pais, Elizabeth e Ailton. Obrigada pela constante dedicação, apoio, atenção, estímulo e amor. Vocês foram fundamentais para o alcance desta vitória!

A minha família, pelo carinho e incentivo constante.

Aos meus incríveis amigos, que sempre estiveram presentes em todos os momentos de minha vida. A Giulia, minha grande amiga há anos. A Renata, que tive o imenso prazer de conhecer durante o mestrado, pelos momentos de descontração e desabafos. E em especial a Débora, que sempre muito paciente esteve disposta a me escutar, ensinar, incentivar e me proporcionou inúmeros momentos de boas risadas, obrigada pela sincera amizade!

Ao Bruno, por ter sido sempre tão incrível comigo, muito companheiro, atencioso e compreensivo.

Ao Dr. Luciano Montoro (Orientador), pela maravilhosa oportunidade que me foi oferecida, em poder explorar uma linha de pesquisa de tamanha relevância, para o meio acadêmica e principalmente para a sociedade; e pelo conhecimento teórico e prático ofertado ao longo deste período.

Ao Dr. Demétrio Costa, pela amizade, pelas divertidas conversas, conselhos e apoio constantes.

Aos excelentes colegas de laboratório, Ana, Débora, Demétrio, Larissa, Milena, Renata, Renier, Tiago e Toninho por tornarem o ambiente de pesquisa agradável e divertido.

Ao Vladimir, da Oficina Hialotécnica do Departamento de Química da UFMG.

Ao Anderson e ao Leonardo, da Oficina Mecânica do Departamento de Química da UFMG.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas imagens de microscopias obtidas.

A Agência de Fomento FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Química da UFMG, por disponibilizar recursos que contribuíram para a elaboração dos estudos apresentados.

“A insignificância, meu amigo, é a essência da existência. Ela está conosco em toda parte e sempre. Ela está presente mesmo ali onde ninguém quer vê-la: nos horrores, nas lutas sangrentas, nas piores desgraças. Isso exige muitas vezes coragem para reconhecê-la em condições tão dramáticas e para chamá-la pelo nome. Mas não se trata apenas de reconhecê-la, é preciso amar a insignificância, é preciso aprender a amá-la. Como você mesmo disse: a animação perfeita... e completamente inútil, as crianças rindo...sem saber por quê, não é lindo? Respire essa insignificância que nos cerca, ela é a chave da sabedoria, ela é a chave do bom humor.”

Fragmento extraído de A Festa da Insignificância,
de Milan Kundera.

RESUMO

No presente trabalho foi realizada a síntese de hexacianoferratos (HCF's) baseados em Cu-Fe e VO-Fe (CuHCF e VOHCF). Estes materiais foram submetidos à caracterização físico-química e eletroquímica, como objetivo de aplicar estes materiais em dispositivos de armazenagem de energia por meio de reações de inserção de prótons em meio aquoso. Foi possível observar que os dois materiais são capazes de operar reversivelmente na inserção/desinserção de íons H^+ na estrutura do composto. Para o material de CuHCF em H_2SO_4 4 mol.L⁻¹ a capacidade específica em uma taxa de descarga 0,5C foi de 70 mAh·g⁻¹ e em 120C de 40 mAh·g⁻¹. Já o VOHCF apresenta em H_2SO_4 6 mol⁻¹, capacidade em torno de 120 mAh·g⁻¹ em taxa 0,5 C e de 40 mAh·g⁻¹ em 120 C. Resultados estes muito relevantes, principalmente quanto ao desempenho energético em taxas tão altas quanto 120C. Estudos realizados por voltametria cíclica permitiram identificar que a transferência de carga nos eletrodos estudados é dependente principalmente da área superficial. Com o objetivo de compreender os mecanismos de inserção e difusão de prótons na estrutura cristalina do material ativo foi utilizada a técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT) para obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos como coeficientes de difusão e energias de ativação. De modo complementar estes estudos foram realizados em eletrólito ácido comum (H_2SO_4/H_2O) e deuterado (D_2SO_4/D_2O). Estes estudos mostraram que as reações são dependentes da interação destes íons com as moléculas de água no interior da estrutura, e sugerem que o mecanismo de transporte de íons é o chamado mecanismo veicular, onde os íons hidrônio H_3O^+ se difundem ao longo da estrutura. Estes resultados confirmam assim que essa classe de compostos pode de fato ser promissora para o desenvolvimento de um novo tipo de baterias recarregáveis, as baterias de hidrônio; que podem ser dispositivos baratos, seguros, com boa densidade de energia e altíssima densidade de potência. Características estas adequadas principalmente a sistemas estacionários de grande porte como plantas de geração de energia por fontes alternativas, ou sistemas de manutenção ininterrupta de energia.

Palavras-chave: bateria recarregável, materiais de inserção, difusão iônica, hexacianoferratos, mecanismo veicular.

ABSTRACT

In this work it was prepared two different Prussian Blue analog materials – the copper hexacyanoferrate(II) - CuHCF - and the vanadyl hexacyanoferrate(II) - VOHCF. These materials were characterized by physical-chemical techniques and by electrochemical methods in order to evaluate its the energy storage capability from aqueous proton insertion reactions. The obtained results indicate that both compounds can operate on proton insertion/deinsertion reactions with good energy capacities. The CuHCF, by using H_2SO_4 4 mol.L⁻¹ electrolyte yields a reversible specific capacity of 70 mA.h.g⁻¹ at C/2 rate and 40 mA.h.g⁻¹ at 120C rate. In addition, the VOHCF with H_2SO_4 6 mol.L⁻¹ electrolyte results an energy capacity of 120 mAh.g⁻¹ at C/2 rate and 40 mAh.g⁻¹ at 120 C. These results indicate that such compounds can operate at extremely high charge/discharge rate with good energy capacities. Cyclic voltammetry experiments where used to study the charge transfer process indicating that such events are occurring via surface-adsorbed species. Galvanostatic intermittent titration technique (GITT) was used to study kinetic and thermodynamic properties by measuring diffusion coefficients and the involved diffusion activation energies. The findings indicate that such insertion/deinsertion reactions are related to the presence of coordinated water inside the interstitials sites and that the ionic transport is directed by the vehicular mechanism, where hydronium ions (H_3O^+) are the diffusing species. These results confirm that such studied systems are a promising technology for the development of a new class of rechargeable batteries – the hydronium batteries – energy devices with low-cost, safe, and with good energy-density and extremely high power-density. These energy features are particularly interesting for application on energy storage of renewable power plants or energy backup systems.

Key-words: rechargeable batteries, insertion materials, ionic diffusion, hexacyanoferrates, vehicle mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Expansão da demanda por baterias de íons-Li.....	19
Figura 2. Gráfico de Ragone com diferentes baterias disponíveis no mercado.....	20
Figura 3. Voltagem e capacidade dos principais materiais catódicos utilizados em baterias de íon-Li.....	23
Figura 4. Estruturas dos compostos de diferentes dimensionalidades difusionais.....	24
Figura 5. Esquema de operação de bateria de inserção iônica de íon-Li.....	25
Figura 6. Diagrama dos níveis energéticos envolvidos em uma bateria de íons Li.....	27
Figura 7. Diagrama da janela de estabilidade eletroquímica da água expandida para eletrólitos de água em sal.....	28
Figura 8. Diagrama de Pourbaix da água em função do pH e os potenciais redox de compostos utilizados em baterias de inserção iônica.....	29
Figura 9. Estrutura cristalina cúbica do PB e análogos.....	30
Figura 10. Hexacianoferrato de cobre (CuHCF) obtido neste estudo.....	34
Figura 11. Hexacianoferrato de vanadila (VOHCF) obtido neste estudo.....	35
Figura 12. Adaptação de esquema ilustrativo de célula eletroquímica em meio aquoso.....	37
Figura 13. Eletrodos utilizados nas caracterizações eletroquímicas, sendo RE o eletrodo de referência Ag/AgCl, WE o eletrodo de trabalho, e CE o contra eletrodo.....	38
Figura 14. Potenciostato VMP-3 Bio-Logic - Science Instruments.....	38
Figura 15. Esquema ilustrativo da técnica de CGPL.....	40
Figura 16. Esquema de um Voltamograma Cíclico.....	41
Figura 17. Representação Gráfica do procedimento usado na Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente.....	42

Figura 18. DRX obtido para CuHCF e padrão calculado para o KCuHCF obtido por Ojwang, Grins et al.....	44
Figura 19. Imagens representativas obtidas por TEM do material CuHCF.....	45
Figura 20. a) Espectro Vibracional obtido na região do infravermelho e b) Análise termogravimétrica, para o material de CuHCF.....	45
Figura 21. Difratoograma de raios-x obtido para VOHCF e padrão calculado para o Azul da Prússia.....	47
Figura 22. Imagens representativas obtidas por TEM do material VOHCF.....	47
Figura 23. a) Espectro Vibracional obtido na região do infravermelho e b) Análise termogravimétrica, para o material de VOHCF.....	48
Figura 24. Curvas CGPL obtidas para o CuHCF em solução de 1 a 4 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxa 0,5 C.....	50
Figura 25. Curvas CGPL obtidas para o CuHCF em solução de 4 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxas variadas.....	51
Figura 26. a) Curva CGPL obtida para o CuHCF em solução de 4 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxa 0,1 C. b) Curva de capacidade diferencial calculada para o primeiro ciclo completo de carga e descarga a taxa de 0,1C.....	52
Figura 27. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o CuHCF em solução de 4 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxas variadas.....	52
Figura 28. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o CuHCF em solução de 4 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxa de 20 C durante 100 ciclos.....	53
Figura 29. Valores das capacidades médias de descarga em variadas taxas para o CuHCF em solução de 4 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	54
Figura 30. Curvas CGPL obtidas para o VOHCF em solução de 5 a 6 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxa 0,5 C.....	55
Figura 31. Curvas CGPL obtidas para o VOHCF em solução de 6 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxas variadas.....	55

Figura 32. a) Curva CGPL obtida para o VOHCF em solução de 6 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxa 0,1 C. b) Curva de capacidade diferencial calculada para o primeiro ciclo completo de carga e descarga a taxa de 0,1C.....	56
Figura 33. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o VOHCF em solução de 6 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxas variadas.....	57
Figura 34. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o VOHCF em solução de 6 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxa de 20 C durante 100 ciclos.....	57
Figura 35. Valores das capacidades médias de descarga em variadas taxas para o VOHCF em solução de 6 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	58
Figura 36. Voltamogramas para o CuHCF em solução de 4 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ para velocidades de varredura entre 0,4 e 1 mV.s ⁻¹	58
Figura 37. Curva da corrente de pico versus a) a velocidade de varredura, b) a raiz da velocidade de varredura. c) Curva do logaritmo da corrente no pico versus o logaritmo da velocidade de varredura, para os voltamogramas obtidos para o CuHCF.....	62
Figura 38. Curva dos valores obtidos pela derivada da curva da Figura 37.c versus a velocidade de varredura para o CuHCF.....	63
Figura 39. Curva dos valores da razão entre corrente e velocidade de varredura versus o inverso da raiz quadrada da velocidade de varredura para o CuHCF.....	65
Figura 40. Voltamogramas para o VOHCF em solução de 6 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ para velocidades de varredura entre 0,4 e 1 mV.s ⁻¹	66
Figura 41. Curva da corrente de pico versus a) a velocidade de varredura, b) a raiz da velocidade de varredura. c) Curva do logaritmo da corrente no pico versus o logaritmo da velocidade de varredura, para os voltamogramas obtidos para o CuHCF.....	68
Figura 42. Curva dos valores obtidos pela derivada da curva da Figura 41.c versus a velocidade de varredura para o VOHCF.....	69
Figura 43. Curva dos valores da razão entre corrente e velocidade de varredura versus o inverso da raiz quadrada da velocidade de varredura para o VOHCF.....	69
Figura 44. Curva de GITT obtida pela inserção de H ⁺ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	71

Figura 45. Curva de GITT obtida pela inserção de H^+ no eletrodo de VOHCF em solução 6 mol.L^{-1} de H_2SO_4	71
Figura 46. a) Coeficiente de difusão química (\tilde{D}), b) Coeficiente de autodifusão, c) Fator termodinâmico (Φ) e d) Curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons H^+ no eletrodo de CuHCF, em solução de H_2SO_4 4 mol.L^{-1}	79
Figura 47. Coeficiente de difusão químico (\tilde{D}), b. Coeficiente de autodifusão, c. Fator termodinâmico (Φ) e d. Curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons H^+ no eletrodo de VOHCF.....	80
Figura 48. Curva de GITT obtida pela inserção de D^+ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol.L^{-1} de D_2SO_4	83
Figura 49. (a) Coeficiente de difusão química (\tilde{D}), (b) Coeficiente de autodifusão (D), (c) Fator termodinâmico (Φ) e (d) Curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons D^+ e H^+ no composto CuHCF, realizado com eletrólito 4 mol.L^{-1} de D_2SO_4	84
Figura 50. Curva de GITT obtida pela inserção de H^+ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , à temperatura de 11°C	86
Figura 51. Curva de GITT obtida pela inserção de D^+ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol.L^{-1} de D_2SO_4 , à temperatura de 11°C	86
Figura 52. Curva do logaritmo do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura, obtidos para o composto CuHCF, em solução 4 mol.L^{-1} de H_2SO_4 e 4 mol.L^{-1} de D_2SO_4 . Na Figura estão indicadas as equações lineares obtidas pelo ajuste dos pontos.....	87
Figura 53. Curva de GITT obtida pela inserção de H^+ no eletrodo de VOHCF em solução 6 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , à temperatura de 11°C	88
Figura 54. Curva do logaritmo neperiano do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura, para o VOHCF.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Baterias e algumas de suas principais características quanto à eficácia.....	21
Tabela 2. Vantagens e desvantagens de baterias aquosas.....	22
Tabela 3. Valores de K_D e K_C , conforme Equação 10, para os materiais de CuHCF em solução de H_2SO_4 4 mol.L ⁻¹	55
Tabela 4. Valores de K_D e K_C , conforme Equação 10, para os materiais de VOHCF em solução de H_2SO_4 6 mol.L ⁻¹	70
Tabela 5. Valores de energia de ativação obtidos para a desinserção de prótons no composto CuHCF, em solução 4 mol.L ⁻¹ de H_2SO_4 e D_2SO_4	88

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

HCF - Hexacianoferrato

PB - Azul da Prússia (Prussian Blue)

PBAs -Análogos ao Azul da Prússia (Prussian Blue Analogs)

CuHCF - Hexacianoferrato de Cobre

VOHCF - Hexacianoferrato de vanadila

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

NMP - N-metil-pirrolidona

E° - Potencial padrão do eletrodo

V_{OC} - Voltagem de circuito aberto

μ - Potencial químico

μ_i - Mobilidade iônica

E_F - Energia de Fermi

E_g - Band-Gap

HOMO – Mais alto orbital molecular ocupado

LUMO – Mais baixo orbital molecular desocupado

F - Constante de Faraday

e - carga eletrônica

I - Corrente elétrica

SEI - Interface de eletrólito Sólido

z - Carga do íon

VC - Voltametria cíclica

GCPL - Ciclagem galvanostática com limitação de potencial

GITT - Técnica de titulação galvanostática intermitente

WE - Eletrodo de trabalho

CE - Contra eletrodo

RE - Eletrodo de referência

DRX - Difração de raios X

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão

IV - Espectroscopia da região do infravermelho

TG - Análise termogravimétrica
BET - Brunauer, Emmett e Teller – Método de tratamento de dados de adsorção gasosa
D - Coeficiente de autodifusão
 \tilde{D} - Coeficiente de difusão química
 ϕ - Fator termodinâmico de intensificação
 E_a - Energia de ativação
 iR - Queda ôhmica
t - Número de transporte
a - Coeficiente de atividade
 Z_i - Mobilidade iônica
 Z_j - Mobilidade eletrônica
 K_B - Constante de Boltzmann
 η - Viscosidade do meio
 r_s - Raio de Stokes
x - Número de íons inseridos
 τ - Tempo de aplicação de corrente
J - Fluxo de difusão
C - Concentração iônica
M - Massa molar
 V_M - Volume molar
 K_d - Constante difusional
 K_c - Constante capacitiva
p – mobilidade iônica das espécies

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	18
I. 1. Baterias.....	19
I.1.1. Baterias de íon Li.....	22
I.1.2. Célula Eletroquímica.....	24
I.1.3. Potencial de uma célula eletroquímica.....	26
I.1.4. Eletrólito aquoso.....	27
I.1.5. Derivados do Azul da Prússia: Hexacianoferratos.....	29
I.1.6. Proposta de Trabalho.....	32
II. OBJETIVOS.....	33
II. 1. Objetivo geral.....	33
II. 2. Objetivos específicos.....	33
III. METODOLOGIA.....	34
III. 1. Sínteses dos Hexacianoferratos.....	34
III. 1. 1. Hexacianoferrato de Cobre (CuHCF).....	34
III. 1. 2. Hexacianoferrato de Vanadila (VOHCF).....	34
III. 2. Caracterização Físico-química.....	35
III. 2. 1. Difração de Raios-X (DRX).....	35
III. 2. 2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	35
III. 2. 3. Análises Termogravimétricas (TG).....	35
III. 2. 4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	35
III. 2. 5. Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).....	36
III. 3. Caracterização Eletroquímica.....	36
III. 3. 1. Preparação dos eletrodos.....	36

III. 3. 2. Célula Eletroquímica.....	36
III. 3. 3. Técnicas Eletroquímicas utilizadas.....	39
III. 3. 3. 1. Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial - Carga/Descarga.....	39
III. 3. 3. 2. Voltametria Cíclica.....	40
III. 3. 3. 3. Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente.....	41
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
IV. 1. Caracterização Físico-química.....	43
IV. 1. 1. Materiais de CuHCF.....	43
IV. 1. 2. Materiais de VOHCF.....	43
IV. 2. Caracterização Eletroquímica	49
IV. 2. 1. Resultados obtidos por Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Pontencial – Carga/Descarga (CGPL).....	49
IV. 2. 1. 1. CGPL - Estudo do CuHCF em H ₂ SO ₄ 1 a 4 mol.L ⁻¹	49
IV. 2. 1. 2. CGPL - Estudo do VOHCF em H ₂ SO ₄ 6 mol.L ⁻¹	54
IV. 2. 2. 1. Voltametria Cíclica - estudo do CuHCF em H ₂ SO ₄ 4 mol.L ⁻¹	58
IV. 2. 2. 2. Voltametria Cíclica - Estudo do VOHCF em H ₂ SO ₄ 6 mol.L ⁻¹	66
IV. 2. 3. Resultados obtidos por Titulação Galvanostática Intermitente (GITT).....	70
IV. 2. 3. 1. GITT - materiais de CuHCF em H ₂ SO ₄ 4 mol.L ⁻¹ e de VOHCF em 6 mol.L ⁻¹	70
IV. 2. 3. 2. GITT- Estudo comparativo do CuHCF em D ₂ SO ₄ e H ₂ SO ₄ 4 mol.L ⁻¹	80
IV. 2. 3. 3. GITT com controle de temperatura - Estudo do CuHCF em H ₂ SO ₄ e D ₂ SO ₄ 4 mol.L ⁻¹ e do VOHCF em H ₂ SO ₄ 6 mol.L ⁻¹	85
V. CONCLUSÕES.....	90
VI. REFERÊNCIAS.....	91

I. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O consumo de equipamentos eletrônicos portáteis, como celulares, câmeras e laptops e a demanda por carros elétricos e híbridos tem se tornado cada vez maior em todo o mundo, como mostrado na Figura 1¹. A busca global pela sustentabilidade energética resulta na substituição dos combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo por fontes de energia limpa, como a eólica, hidráulica, solar, biomassa, dentre outras. Todavia, algumas dessas fontes não podem ser mantidas em operação constante e uniforme ao longo do tempo, exigindo assim que haja uma integração dessas a sistemas armazenadores de energia. Em países industrializados, questões preocupantes relacionadas a economia, política, tecnologia e meio-ambiente promoveram um avanço em sistemas armazenadores de energia.^{2; 3}

Consequentemente, a busca por energias renováveis, que minimizem impactos ambientais e que sejam de baixo custo, têm se mostrado de bastante interesse no meio acadêmico-científico, com o intuito de atender às demandas da sociedade. Deste modo, inúmeras tecnologias têm sido desenvolvidas na atualidade com o intuito de armazenar energia de forma mais econômica e ecologicamente correta. Entre essas encontram-se, por exemplo, as células de combustível, células de fluxo, supercapacitores e baterias de íon-lítio.^{2; 3; 4}

Para alcançar a eficiência necessária, os materiais eletródicos constituintes desses dispositivos devem exibir elevadas densidades de energia e de potência. Sendo a densidade de energia associada a quantidade de energia armazenada (Wh.kg^{-1}), ou carga total (Ah.kg^{-1}); enquanto a densidade de potência está associada a corrente, ou potência, máxima que pode ser fornecida pelo dispositivo (W.kg^{-1}). O sistema como um todo, deve apresentar alta voltagem de célula e elevada segurança. Materiais que permitem a ocorrência de reações de inserção iônica, em geral, atendem a esses requisitos.⁴

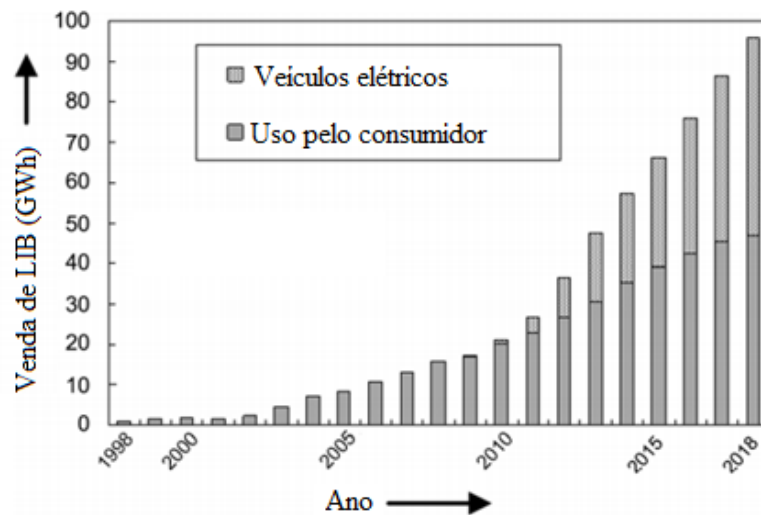


Figura 1. Expansão da demanda por baterias de íons-Li.

Fonte: Adaptada de YOSHINO, A. (2012)

II. 1. Baterias

Uma bateria é caracterizada por ser um dispositivo que permite a conversão de energia liberada durante uma reação química, em energia elétrica, mediante processos de transferência de elétrons. Essas baterias podem ser divididas em dois tipos, as primárias e secundárias.

As baterias primárias são por definição, aquelas que não possuem a qualidade de serem recarregáveis, como exemplo, existem as de zinco/dióxido de manganês, zinco/óxido de prata, lítio/dióxido de manganês, lítio/dióxido de enxofre, dentre outras. Contudo, as denominadas baterias recarregáveis ou secundárias, podem ser reutilizadas repetidas vezes pelos usuários e suportam em geral mais de 100 ciclos de vida. Estes ciclos dizem respeito ao número de ciclos de carga/descarga desempenhados pela bateria até que o limite de sua utilização seja alcançado. Elas armazenam a energia fornecida por uma fonte externa ao sistema. A Figura 2 - Gráfico de Ragone⁵, compara os valores de densidade de energia e potência das principais baterias estabelecidas comercialmente.

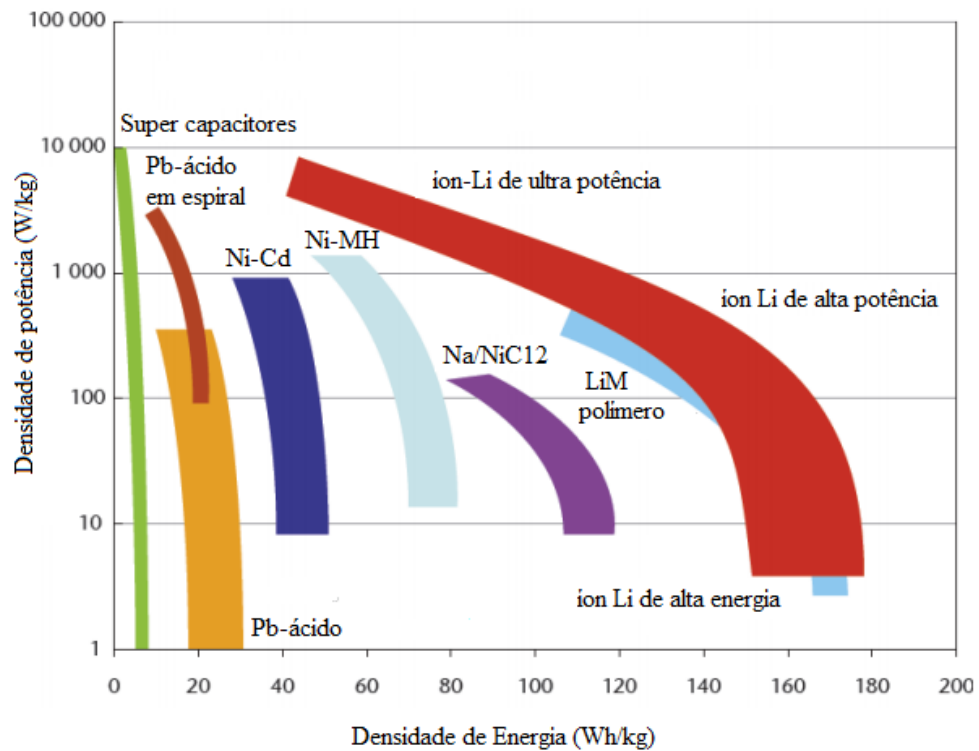


Figura 2. Gráfico de Ragone com diferentes baterias disponíveis no mercado.

Fonte: Adaptada de ZIEMANN, S. et al. (2013)

Esses dispositivos reúnem células eletroquímicas, constituídas por um eletrodo positivo (cátodo) e outro negativo (ânodo). Entre esses eletrodos há um condutor iônico, estando imersos em um meio condutor, denominado eletrólito. Materiais ativos de elevado potencial de redução são normalmente empregados em cátodos, já nos ânodos são utilizados materiais de elevado potencial de oxidação. Em geral, polímeros ou películas microporosas são separadores bastante utilizados. E como eletrólito podem ser usados compostos sólidos ou líquidos. Alguns exemplos são as de hidreto metálico/óxido de níquel, chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácido), cádmio/óxido de níquel (níquel/cádmio) e as de íons Li^+ .^{6; 7; 8; 9; 10} Algumas características relevantes de diferentes tipos de baterias são mostradas na Tabela 1.^{11; 12}

Tabela 1. Baterias e algumas de suas principais características quanto à eficácia.

Tipo de Bateria	Densidade de Energia (Wh.kg⁻¹)	Eficiência Coulômbica (%)	Número de Ciclos (Vida)
Ácido - Pb	30 - 50	50 - 70	300 - 500
Ni-Fe	30 - 50	55 - 75	2000 +
Ni-Cd	50	65 - 70	1500
NiMH	50 - 80	65	500 - 800
Íon Li	75	60	500 -3000

Fonte: Adaptada de POSADA, J. O. G. et al. (2017)

Há inúmeros tipos de dispositivos de armazenamento de energia, entretanto, as características de cada um deles são determinantes para a eficácia e permanência desses em escala comercial. A Tabela 2 ^{11; 12} apresenta algumas vantagens e desvantagens dessas baterias, que demonstra alguns dos motivos pelos quais a bateria de íon Li⁺ é atualmente a bateria secundária mais utilizada em escala mundial.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens de baterias aquosas.

Tipo de Bateria	Vantagens	Desvantagens
Pb-Ácido	Baixo custo; Matérias primas abundantes	Toxicidade; Ciclo de vida limitado; Baixa densidade energética
Ni-Fe	Ciclo de vida curto; Matérias primas abundantes	Auto-descarga; Baixa eficiência; Baixa densidade energética
Ni-Cd	Densidade energética moderada; Eficiência coulômbica moderada	Toxicidade; Ciclo de vida curto
Ni-MH	Densidade energética moderada	Baixa eficiência; Ciclo de vida curto
Íon-Li	Alta eficiência; Alta densidade energética; Ciclo de vida longo	Alto custo; Baixa abundância de Li; Problemas de segurança

Fonte: Adaptada de POSADA, J. O. G. et al. (2017)

I.1.1. Baterias de íon Li

Atualmente, os dispositivos de armazenagem de energia mais largamente empregados em equipamentos eletrônicos portáteis são as baterias de íon Li^+ . A introdução das baterias de íons lítio (Li^+) no mercado iniciou-se nos anos 90, sendo atualmente bem estabelecida no comércio de produtos eletrônicos.² O princípio de funcionamento dessas baterias se dá por meio de reações de inserção iônica, no qual íons lítio são inseridos reversivelmente na estrutura de compostos, usualmente lamelares e com possibilidade de transferência redox. Compostos como óxido de metais de transição do tipo LiMO_2 , no qual $\text{M} = (\text{Co}, \text{Ni} \text{ e } \text{Mn})$, são os mais empregados como cátodo, como apresentado na Figura 3¹³, juntamente com o grafite, como ânodo.

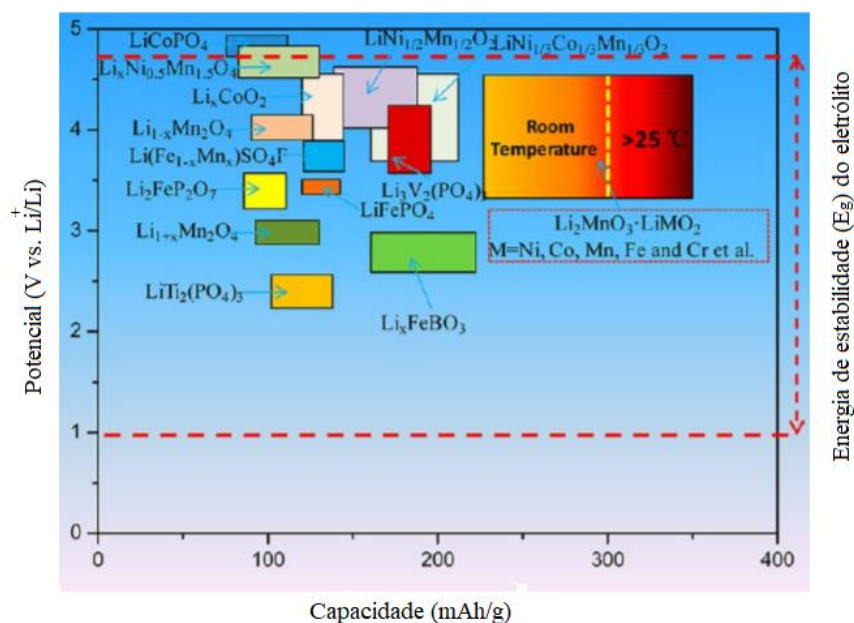


Figura 3. Voltagem e capacidade dos principais materiais catódicos utilizados em baterias de íon-Li.

Fonte: Adaptada de YU, Haijun; ZHOU, Haoshen (2013)

Estas baterias apesar da elevada densidade de energia, possuem limitações quanto a densidade de potência, e são associadas a um alto custo de produção. A segurança na operação das baterias de lítio, é outro problema associado a estes dispositivos. Casos frequentes de explosão decorrentes da alta inflamabilidade dos eletrólitos orgânicos demonstram a necessidade de correção nos projetos e do desenvolvimento de novas tecnologias. Além disso, preocupações quanto às reservas limitadas de lítio e o aumento crescente no custo de insumos, têm impulsionado os pesquisadores a buscarem alternativas ao uso do lítio e eletrólitos orgânicos inflamáveis.^{3; 14; 15}

Dentre as novas tecnologias em pesquisa e desenvolvimento se encontram as baterias baseadas na inserção de íons sódio, e o uso de eletrólitos aquosos. Ambas as abordagens permitem uma redução significativa no custo de produção destas baterias, além de aumentar a sua segurança, uma vez que eletrólitos aquosos não são inflamáveis. Todavia, os aspectos negativos desta mudança estão associados a significativa redução na tensão de descarga das baterias. O sódio apresenta um potencial de redução menos negativo que o lítio, reduzindo

assim a tensão de célula; enquanto que o uso de eletrólitos aquosos limita o potencial de célula à janela de estabilidade da água, que é de cerca de 1,23 V.^{14; 16}

A enorme demanda do mercado por esses equipamentos eletrônicos resulta em uma contínua busca e desenvolvimento de produtos que desempenham papel fundamental na constituição desses dispositivos.² Uma elaboração adequada de uma bateria é essencial para assegurar uma operação que não envolva riscos para quem a utilizará. Inúmeras adversidades atribuídas à bateria podem ser evitadas tomando-se as devidas precauções durante a configuração do produto e quanto à introdução do mesmo no equipamento a ser utilizado. Sendo uma grande vantagem o design dessas baterias de inserção iônica, por ser bastante versátil.¹⁷

I.1.2. Célula Eletroquímica

Uma célula eletroquímica, que demonstra o funcionamento desse tipo de bateria, envolve dois eletrodos sólidos, denominados cátodo e ânodo, imersos em um eletrólito, (exemplo: tetrahidrofurano, carbonato de dimetileno, carbonato de propileno, dentre outros) com um sal de lítio dissolvido, como por exemplo, o LiClO_4 , LiPF_6 e LiAsF_6 . O material utilizado para o cátodo é em geral um óxido de metal com uma estrutura estratificada, como o óxido de lítio e cobalto- LiCoO_2 , ou com uma estrutura de túnel, como o óxido de manganês e lítio- LiMn_2O_4 . Para o ânodo, normalmente é utilizado um material oriundo do carbono grafite, com estrutura em camadas.^{15; 17} Esses materiais de inserção podem ser classificados quanto às suas estruturas, como mostrado na Figura 4¹⁸.

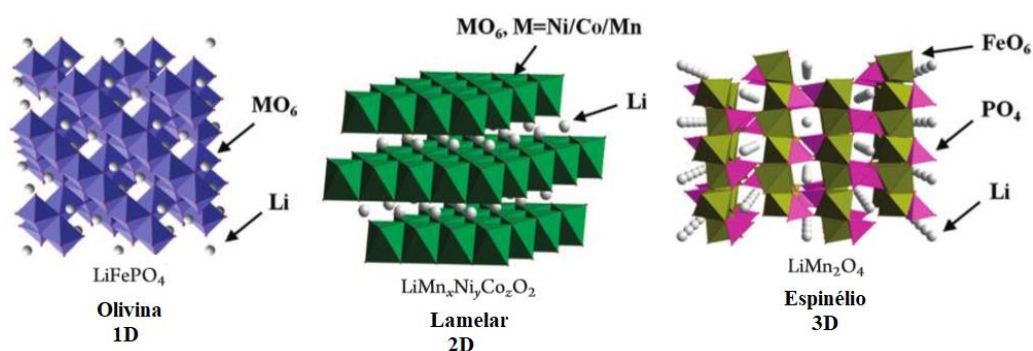


Figura 4. Estruturas dos compostos de diferentes dimensionalidades difusionais (1D, 2D e 3D).

Fonte: Adaptada de YANG, Z. et al. (2011)

Em uma bateria de íons lítio, os materiais ativos (constituintes do eletrodo positivo) durante os ciclos de carga/descarga incorporam reversivelmente o Li^+ , em um processo de intercalação no qual os íons Li^+ são reversivelmente removidos ou inseridos em um sítio sem uma considerável mudança estrutural. Esse processo é denominado de reação topotática. E o material que constitui o eletrodo negativo atua como um hospedeiro, incorporando os íons de forma reversível.

O mecanismo de funcionamento das baterias de inserção/intercalação iônica é ilustrado na Figura 5¹⁹. Durante a etapa de descarga da bateria, o material catódico encontra-se saturado de íons lítio e o anódico ausente dos mesmos. Inicialmente, ocorre a etapa de carga do dispositivo, com a desinserção dos íons Li do cátodo em direção ao eletrólito e a consequente inserção desses íons do eletrólito para o eletrodo negativo. De forma concomitante, através do circuito externo, ocorre a migração de elétrons do cátodo para o ânodo. Sendo o processo de carga não espontâneo torna-se necessária a utilização de uma fonte externa de energia elétrica.^{8:}

14; 18; 20

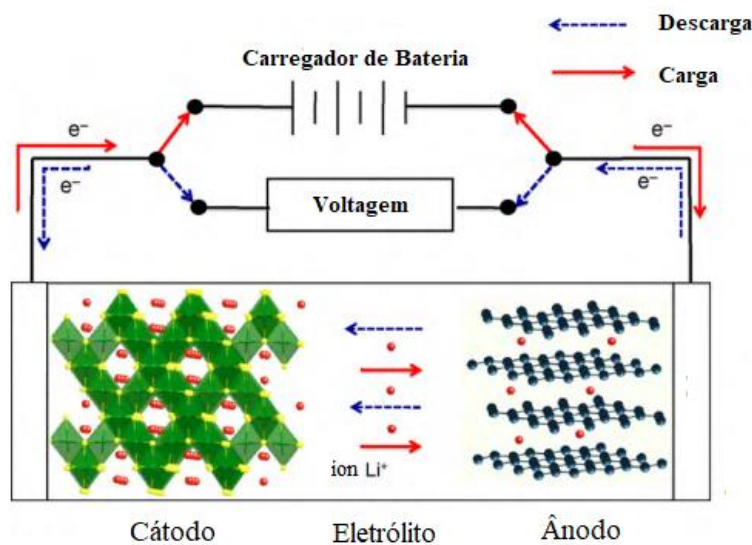
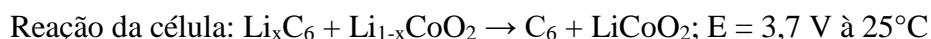


Figura 5. Esquema de operação de bateria de inserção iônica de íon- Li^+ .

Fonte: Adaptada de PARK, M. et al. (2010)

Considerando que os eletrodos positivo e negativo correspondam, respectivamente, ao LiCoO_2 e ao grafite, o diagrama da Figura 5 envolve as seguintes reações eletroquímicas:



I.1.3. Potencial de uma célula eletroquímica

Em baterias, o potencial das semi-reações de inserção e desinserção de íons influencia no potencial gerado pela bateria. Esta tensão é dada pela diferença entre os potenciais padrão de redução das espécies catódicas e anódicas envolvidas no processo:

$$E^\circ_{\text{célula}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \quad \text{Equação 1}$$

Ao decorrer das etapas de carga e descarga de uma bateria, o valor de seu potencial sofre alterações. Tal modificação pode ser associada a uma variação da concentração iônica na estrutura do composto e, portanto, afetando a energia de Fermi da estrutura de bandas dos eletrodos positivo e negativo. O nível de energia de Fermi (E_F) pode ser correlacionado com o potencial químico, μ_e , dos elétrons de valência no material.²⁰

$$E_F = \mu_e \quad \text{Equação 2}$$

Este é um estado energético considerado hipotético; onde, em um diagrama de densidade de estados, corresponde ao nível energético com probabilidade de ocupação de 50%. Entretanto, é um parâmetro termodinâmico estabelecido de forma precisa.

Analogamente a Equação 1, que corresponde a voltagem de circuito aberto (V_{OC}), pode-se obter a relação 3. Sendo μ_C e μ_A os potenciais químicos do cátodo e ânodo, z o número de elétrons inseridos e e a carga eletrônica.²¹

$$V_{OC} = \frac{\mu_C - \mu_A}{ze} \quad \text{Equação 3}$$

Um dos requisitos para que uma bateria atue de forma eficiente e segura, dentre outros fatores, é que o potencial químico do cátodo e do ânodo estejam dentro da faixa de estabilidade do eletrólito. O diagrama da Figura 6 representa de maneira simplificada a distribuição de energia dos orbitais em um eletrólito de uma bateria. Os níveis inferiores correspondem ao estado HOMO (banda de valência), e os níveis mais altos aos estados LUMO (banda de

condução). A região E_g , que usualmente corresponde ao *band-gap* (região de estados proibidos) de um semicondutor, aqui é a janela de estabilidade deste eletrólito.^{20; 22},

O diagrama de estados energéticos apresentado na Figura 6 mostra que a faixa de estabilidade do eletrólito encontra-se entre os orbitais LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) e o HOMO (highest occupied molecular orbital) do eletrólito. Para que a bateria possa operar neste eletrólito, o potencial químico (nível de Fermi) do ânodo deve estar abaixo dos estados LUMO do eletrólito. Do mesmo modo, o potencial químico (nível de Fermi) do cátodo deve estar acima dos estados HOMO do eletrólito.²³ Dessa forma, ao decorrer os processos de carga e descarga não ocorrerá degradação do eletrólito.^{24,3}

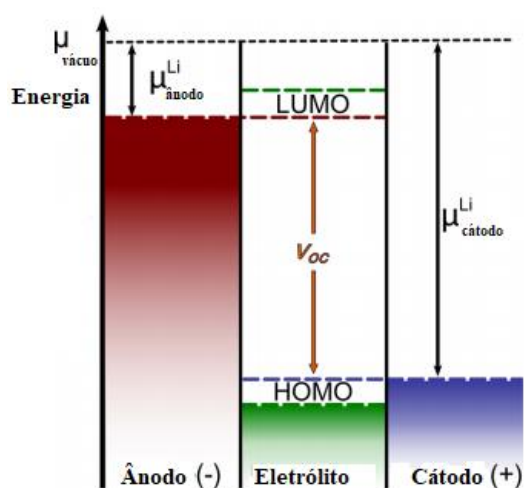


Figura 6. Diagrama dos níveis energéticos envolvidos em uma bateria de íons Li.

Fonte: Adaptada de MELOT, B. C.; TARASCON, J. M. (2013)

I.1.4. Eletrólito Aquoso

Estudos eletroquímicos envolvendo eletrólitos aquosos aplicados a baterias recarregáveis estão sendo amplamente estudados. As principais razões são o fato desses possuírem elevada condutividade iônica, serem economicamente mais viáveis, frente a sistemas não-aquosos, e principalmente por não serem inflamáveis.^{25,26} Evitando, assim, inconvenientes associados a segurança dessas baterias, como ocorre muitas vezes com a utilização de eletrólitos orgânicos usados em dispositivos de íons Li.

À princípio, baterias de eletrólitos aquosos não necessitam de uma selagem eficaz contra o impedimento da entrada de vapor de água. Se a quantidade de eletrólito for adequada ao dispositivo e se este for absorvido sobretudo pelos separadores, essa bateria poderá operar isenta de manutenção sob uma condição selada. Ademais, ao serem submetidos a uma tensão, esses dispositivos geram uma difusão do oxigênio produzido no cátodo através dos separadores, que em seguida é reduzido a água no anodo. Possibilitando, deste modo, o suporte da bateria por tal sobrecarga. Entretanto, um fator prejudicial quanto a esse tipo de eletrólito é a tensão teórica de decomposição de 1,23 V; sendo ela relativamente baixa. Sendo assim, ao se tratar de baterias em meio aquoso faz-se necessário a avaliação da faixa de potencial na qual a água irá sofrer oxidação ou redução, como mostrado.²⁶ Uma possibilidade frente a questão da janela de estabilidade da água, seria a expansão dessa faixa por meio do uso de altas concentrações de sais dissolvidos; mecanismo conhecido como água em sal. Nestes eletrólitos, uma alta concentração de sal no eletrólito é utilizada para gerar a formação de uma camada de passivação sobre o eletrodo, normalmente denominada de interface de eletrólito sólido (SEI), que estende a janela de estabilidade, como mostrado na Figura 7.²⁷ Ademais, a formação dessa película também inibe o processo corrosivo, protege contra a sobrecarga e aumenta a absorção do separador quanto ao eletrólito.^{27; 28; 29}

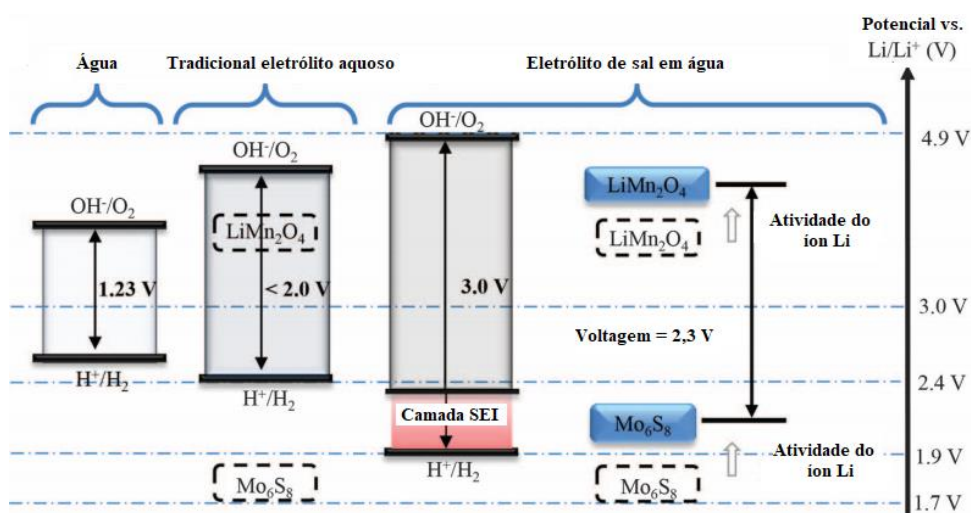


Figura 7. Diagrama da janela de estabilidade eletroquímica da água expandida para eletrólitos de água em sal, juntamente com os pares redox referentes ao cátodo LiMn_2O_4 e ânodo Mo_6S_8 .

Fonte: Adaptada de SUO, L. et al. (2015)

Em baterias de inserção iônica, os eletrodos constituídos pelo material ativo devem operar dentro dessa faixa de potencial do eletrólito. Além do fato de que seus materiais devem possuir em suas estruturas cavidades, ou sítios estruturais, adequados para a inserção e desinserção iônica e estabilidade contra transições de fase. O diagrama da Figura 8³⁰ apresenta a faixa de potencial de estabilidade eletroquímica da água em função do pH e os potenciais redox de alguns grupos de compostos usados como cátodos que atendem à essas condições. E dentre esses estão os denominados hexacianoferratos (HCF).

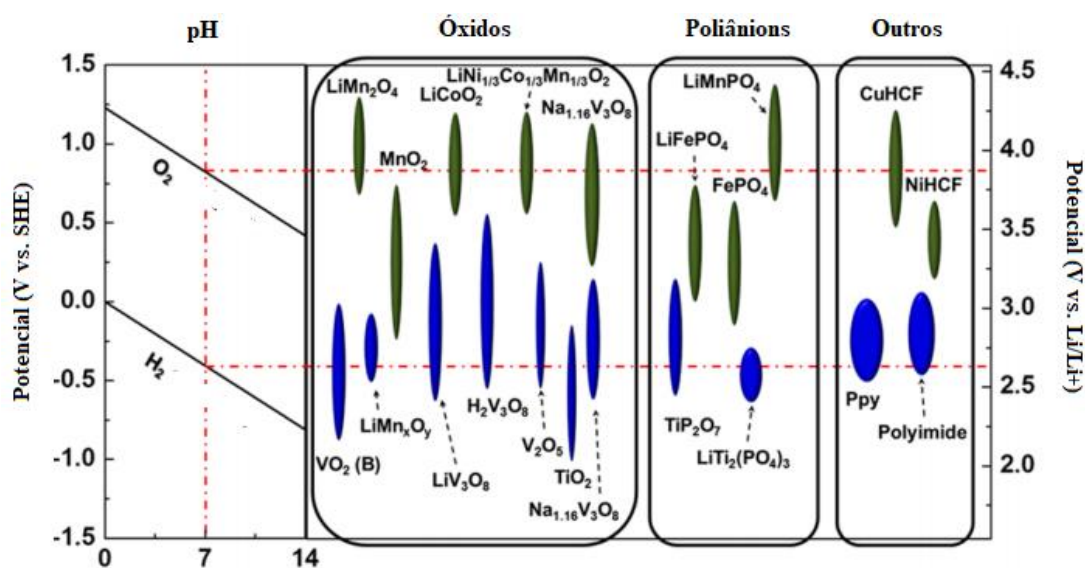


Figura 8. Diagrama de Pourbaix da água em função do pH e os potenciais redox de compostos utilizados em baterias de inserção iônica.

Fonte: Adaptada de KIM, H. et al. (2014)

I.1.5. Derivados do Azul da Prússia: Hexacianoferratos

Um dos materiais de coordenação mais antigos no qual se tem conhecimento e que há anos é empregado como pigmento, é o denominado Azul da Prússia (PB). Este composto, de fórmula química $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, foi reportado pela primeira vez no século XVIII.³¹ Em 1978, estudos realizados por Neff, evidenciaram que com a deposição eletroquímica do Azul da Prússia na superfície de um eletrodo eram formadas camadas eletroativas. Esse resultado alavancou estudos relacionados às propriedades fundamentais desse material.³²

Polímeros de coordenação análogos ao Azul da Prússia (PBAs), denominados hexacianoferratos, de fórmula estrutural $A_xM[M'(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ ($M = Fe, Cu, Ni, Co, Ti, Zn, In, Ga, Cd$; $M' = Fe, Ru, Os, Rh, Mn$; $A =$ cátion monovalente) possuem rede tridimensional com metais interligados através de pontes de cianeto. A estrutura dos PBAs, compostos formados por meio da substituição dos sítios de ferro do PB por diferentes metais de transição, difere de forma substancial da estrutura de materiais ativos comumente usados em reações de inserção iônica, devido a seus grandes canais e interstícios na estrutura cristalina. A rede cristalina desses compostos é constituída de uma estrutura cúbica, de $a \sim 10 \text{ \AA}$, com cátions de metais de transição em coordenação octaédrica com grupos cianeto. Com o tamanho significativo desses sítios é possível que o composto acomode cátions hidratados e água zeolítica. A Figura 9³³ mostra em (a) a estrutura cristalina cúbica do PB/PBA, para PBA: $M = Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Cd, Os$ e Zn , com a presença de águas zeolíticas nos interstícios formados pelo $Fe(CN)_6^{4-}$ octaédrico. Em (b) mostra algumas vacâncias dos grupos $Fe(CN)_6^{4-}$. Estes sítios são ocupados por águas de coordenação, completando a esfera de coordenação entorno dos metais. Ademais, há remoção das águas zeolíticas. Já em (c), cátions alcalinos são inseridos na estrutura nas vacâncias, ou sub-cubos, estruturais.^{34; 35; 36}

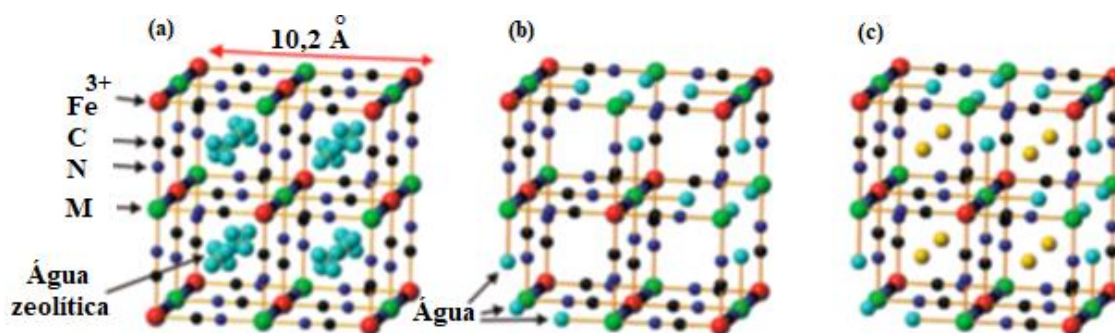


Figura 9. Estrutura cristalina cúbica do PB e análogos.

Fonte: Adaptada de OJWANG, D. O. et al. (2016)

Os Hexacianoferratos apresentam entre si diferentes valores de potencial, devido a influência da natureza do íon metálico e dos íons que inserem na rede cristalina. Ademais, apresentam notáveis propriedades eletroquímicas, resultantes da estrutura química aberta a qual compartilham, que por sua vez é característica de cristais nano-porosos. Apresentam ainda atividade redox nos íons de metais de transição presentes no composto, que é usualmente

acompanhada da inserção e desinserção iônica na estrutura dos materiais. Eletrodos constituídos por esses compostos, ao operarem em eletrólito adequado, exibem cinética rápida, alta eficiência e extenso ciclo de vida.³⁷

De acordo com publicações recentes, esses materiais análogos ao PB têm se mostrado altamente reversíveis em reações de inserção iônica, considerando a viabilidade em inserir diversos íons. Um indício desse fato, reportado por Padigi et. al. é que o composto Hexacianoferrato de Bário demonstrou reversível capacidade, em torno de 56 mAh.g⁻¹ eficiência coulômbica de 94%, ao fim de 30 ciclos de carga/descarga.³⁸ E resultados ainda melhores foram exibidos pelo Hexacianoferrato de Cobre (CuHCF) na inserção de íons Na⁺, com retenção de capacidade em torno de 80% após 40000 ciclos de carga/descarga e eficiência coulômbica próxima de 100%, sob taxa de C/6³⁷. Estudos realizados por Wessells et. al. mostraram que tanto o CuHCF quanto o Hexacianoferrato de Níquel apresentaram alta taxa de capacidade durante a inserção de íons H⁺ e NH₄⁺. Entretanto, em uma avaliação do comportamento desses materiais durante um período de ciclagem prolongada, a uma taxa de 8,3C com inserção de íons Li⁺, Na⁺, K⁺ e NH₄⁺, o CuHCF se destacou mostrando excelente durabilidade durante a ciclagem no eletrólito contendo o íon K⁺, retendo 99% de sua capacidade após 500 ciclos.³⁹ Outro material dessa classe que tem se mostrado viável como composto de intercalação de íons Na⁺ é o Hexacianoferrato de Zinco (ZnHCF). Foi descrito na literatura pela primeira vez, no trabalho de Zhang, L. et. al., o uso desse composto como material catódico para baterias aquosas de zinco. E quando associado a um ânodo de zinco, o ZnHCF gera uma voltagem de 1,7V, que é o mais alto valor já divulgado para baterias de zinco. Além disso, fornece uma densidade de energia específica de 100Whkg⁻¹.⁴⁰ Ademais, dados eletroquímicos do Hexacianoferrato de vanadila (VOHCF) foram reportados em 2017 por Lee, Ji-Hoon et al., indicando uma elevada estabilidade do composto após ciclos de carga/descarga e performance de alta potência.⁴¹ Desse modo, é explicado o interesse despertado nos pesquisadores em se utilizar essa classe de compostos^{33; 42}.

Complementar a essas características, os PBAs apresentam interessantes propriedades físicas, como a sensibilidade à adsorção e dessorção de moléculas de água⁴³ e a atuação como sensor químico. Sendo os Hexacianoferratos de Ni, Fe e Cu sensores para os analitos ácido ascórbico, hidrazina e dióxido de enxofre, respectivamente.⁴⁴

I.1.6. Proposta de Trabalho

Os temas abordados no decorrer da introdução corroboram com a ideia deste trabalho, que parte do princípio do estudo e desenvolvimento de materiais e sistemas eletroquímicos que sejam constituídos por espécies mais disponíveis e menos agressivos ao meio ambiente e que sejam mais viáveis economicamente. Em soluções ácidas os PBAs apresentam maior estabilidade frente a soluções neutras ou básicas, devido a troca entre ligantes CN e OH, que promove a dissolução e degradação da estrutura do PB. ³⁷Sendo assim, o trabalho proposto envolve o estudo eletroquímico dos compostos de CuHCF e VOHCF em soluções ácidas de H₂SO₄, para o estudo da inserção de íons hidrônio na estrutura dos compostos. Em confluência com esses dados, estudos iniciais recentes realizados em nosso grupo de pesquisa por Mendes, J. O. D. S.⁴⁵, demonstraram que os materiais CuHCF e VOHCF são capazes de operar reversivelmente frente a eletro-inserção de íons hidrônio, com boas capacidades de energia e operação em taxas de descarga elevadas. Apesar dos relevantes resultados já reportados na literatura para esses materiais, estudos mais aprofundados são necessários para uma melhor compreensão dos mecanismos de inserção de prótons (H⁺) nos sistemas contendo CuHCF e VOHCF, bem como resultados mais representativos de desempenho energético.

II. OBJETIVOS

II. 1. Objetivo geral

As atividades deste projeto de pesquisa envolvem a continuidade dos trabalhos iniciados no grupo para estudos físico-químicos e desenvolvimento de compostos hexacianoferratos para aplicação em baterias de prótons (íons hidrônio). Serão estudados dois compostos previamente selecionados: (i) o hexacianoferrato de cobre (Cu-Fe^{II}) e (ii) o hexacianoferrato de vanadila (VO-Fe^{II}).

II. 2 Objetivos específicos

Estes estudos envolvem a preparação dos materiais, eletrodos, e o estudo de reações de inserção/desinserção de prótons (H⁺), utilizando como eletrólito o H₂SO₄ (1,0 a 6,0 mol.L⁻¹), para avaliação de desempenho energético. Estes materiais serão submetidos a caracterizações físico-químicas de maneira a compreender e elucidar alguns dos mecanismos de inserção iônica, incluindo processos de dessolvatação dos íons, difusão iônica, aspectos termodinâmicos e processos de transferência de carga.

III. METODOLOGIA

III. 1. Sínteses dos Hexacianoferratos

III. 1. 1. Hexacianoferrato de Cobre (CuHCF)

Inicialmente, foram preparadas duas soluções, a primeira contendo 6 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Synth, e a segunda 3 mmol de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Synth, ambos os compostos dissolvidos em 10 mL de água destilada. A primeira solução foi vertida na segunda e em seguida a mistura foi colocada em um agitador magnético, durante 30 min a 25-30°C. A formação de hexacianoferrato de cobre, CuHCF, pode ser confirmada com a formação de precipitado de cor vermelho escuro. Este material foi purificado por meio de um tubo de diálise - Sigma-Aldrich, imerso em água destilada por 24 h, sendo a água do interior trocada 4 vezes. A filtração do material foi realizada utilizando-se membrana de nylon, com poros de 0,45 μm , Merck Millipore. Por fim, o material foi seco em um dessecador com sílica gel, sob pressão reduzida.¹



Figura 10. Hexacianoferrato de cobre (CuHCF) obtido neste estudo.

Fonte: Elaborada pelo autor

III. 1. 2. Hexacianoferrato de Vanadila (VOHCF)

A síntese do hexacianoferrato de vanadila, VOHCF, foi análoga à do CuHCF, utilizando-se na primeira solução 6 mmol de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Merck. Formou-se um precipitado de coloração verde escuro, VOHCF, que após seco, tornou-se mais claro.



Figura 11. Hexacianoferrato de vanadila (VOHCF) obtido neste estudo.

Fonte: Elaborada pelo autor

III. 2. Caracterização Físico-química

III. 2. 1. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-x foram realizadas em um difratômetro Shimadzu - XRD-7000 X-RAY, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, submetido a uma tensão de 30 kV, 30 mA de corrente, com intervalo de 10 a 70° (2θ) e com velocidade de varredura de $4,00 \text{ graus.min}^{-1}$ e 0,75 segundos de integração.

III. 2. 2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI, operando a 200 kV, com câmera CCD Orius SC200 da Gatan. As amostras foram preparadas por dispersão em álcool isopropílico e depositadas sobre grades de cobre com malha de 400 mesh recobertas com filme fino de carbono (5 nm).

III. 2. 3. Análises Termogravimétricas (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas em um equipamento de modelo DTG-60H Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 30 mL.min^{-1} e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, até atingir a temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

III. 2. 4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um espectrômetro com transformada de Fourier Perkin-Elmer FTIR BX, em modo transmitância na região entre 4500 e 370 cm^{-1} , utilizando 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} e amostras em suporte de KBr.

III. 2. 5. Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

A Espectroscopia de Absorção Atômica foi realizada em um espectrômetro VARIAN AA240FS com atomizador por chamas, para a determinação das espécies de Fe, Cu e V nas amostras estudadas. As soluções analisadas foram obtidas, previamente, por meio da abertura das amostras em uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 sob aquecimento.

III. 3. Caracterização Eletroquímica

III. 3. 1. Preparação dos eletrodos

Os eletrodos foram preparados através da deposição de misturas contendo o material ativo sobre um tecido de carbono (CC4 Plain, Fuel Cell Earth). Inicialmente, foi realizado o tratamento do tecido de carbono, utilizando-se solução de ácido nítrico 8 M, em refluxo por 1 h aproximadamente. Para que assim, o tecido se torne mais hidrofílico e conseqüentemente, obtenha uma maior uniformidade da camada dispersa sobre esse.

Para a dispersão no tecido, utilizou-se 0,5 g dos seguintes materiais: composto ativo - CuHCF ou VOHCF, carbono amorfo (Erachem - Europe MMM Carbon), grafite (FPA-0405-XA - Grafite do Brasil S.A.) e polifluoreto de vinilideno (PVDF, Solef 1012- Solvay). Os três compostos foram juntamente macerados e uma solução de PVDF e N-metil-pirrolidona - NMP - Merck, proporção de 2:1, foi adicionada à mistura. A proporção, em porcentagem (m/m), de material ativo, carbono amorfo, grafite e solução de PVDF em NMP é respectivamente igual à 80:9:2:9. Para sua homogeneização, esta foi mantida por 2 h sob agitação magnética. Em seguida o material foi depositado no tecido previamente tratado por um processo de imersão (*dip-coating*). Por fim, os eletrodos obtidos foram secos em uma estufa à 60°C por 2 h.

III. 3. 2. Célula Eletroquímica

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula constituída por 3 eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), contendo o material ativo CuHCF ou VOHCF, contra eletrodo (CE)

de platina e o eletrodo de referência (RE) de Ag|AgCl (KCl 3 mol. L⁻¹). Para o contato elétrico no tecido de carbono foram utilizados porta-eletrodos confeccionados em polipropileno, vidro e fio de platina.

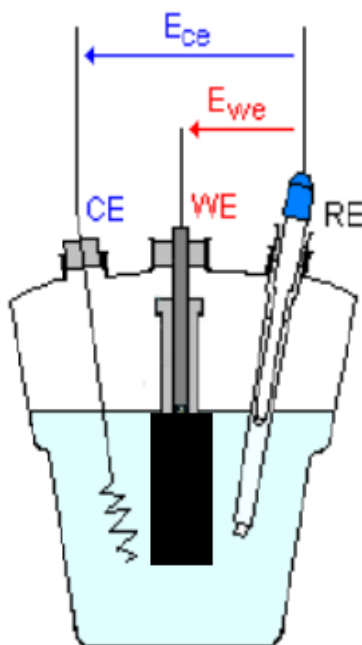


Figura 12. Adaptação de esquema ilustrativo de célula eletroquímica em meio aquoso.

Fonte: Site EC-Lab® software - Bio-Logic Science Instruments. Disponível em: <http://www.biologic.net/wp-content/uploads/getting-started-CV.pdf>

A Figura 13 apresenta os três eletrodos utilizados nos testes eletroquímicos.

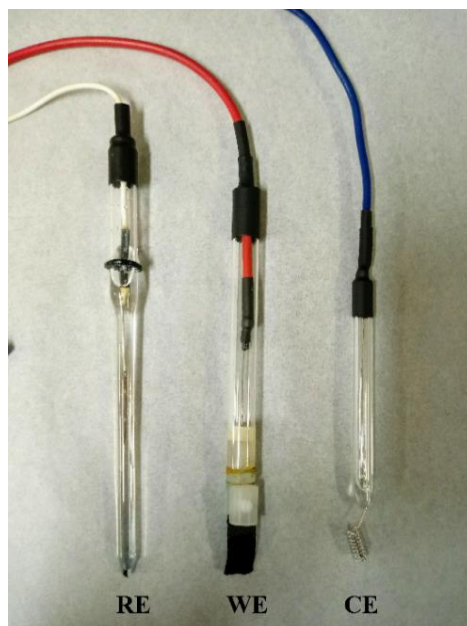


Figura 13. Eletrodos utilizados nas caracterizações eletroquímicas, sendo RE o eletrodo de referência Ag/AgCl, WE o eletrodo de trabalho, e CE o contra eletrodo.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como eletrólito, foram utilizadas soluções de 1 a 4 M de H_2SO_4 - Synth, para os materiais de CuHCF e de 5 e 6 mol.L⁻¹ para VOHCF. Além de uma solução 4 mol.L⁻¹ de D_2SO_4 – Sigma-Aldrich, apenas para os materiais de CuHCF. As células foram conectadas aos potenciostatos VMP-3 e SP-200 - Bio-Logic - Science Instruments, para a realização dos estudos eletroquímicos.



Figura 14. Potenciostato VMP-3 Bio-Logic - Science Instruments.

Fonte: Disponível em: <http://www.bio-logic.net/en/products/potentiostat-galvanostat-eis/vmp3-modular-16-channels-potentiostat/>

III. 3. 3. Técnicas Eletroquímicas utilizadas

A fim de se determinar se os compostos hexacianoferratos estudados possuem características necessárias para serem utilizados em baterias recarregáveis, foram realizadas análises eletroquímicas. A caracterização eletroquímica foi executada por meio das técnicas de voltametria cíclica, curva de carga/descarga denominada também de curva cronopotenciométrica e pela técnica de titulação galvanostática intermitente. As análises realizadas têm o propósito de elucidar as reações de oxi-redução relacionadas aos processos de inserção/desinserção que ocorrem nos sistemas estudados. Além de definir algumas propriedades energéticas dos materiais ativos e adquirir uma maior compreensão dos mecanismos difusionais ocorridos nestes.

III. 3. 3. 1. Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial - Carga/Descarga

A técnica de ciclos galvanostáticos com limitação de potencial (CGPL), também denominada cronopotenciometria, executada com corrente constante, é comumente usada para a determinação de capacidades energéticas durante carga e descarga e da reversibilidade de sistemas eletroquímicos. O experimento se baseia em submeter o sistema eletroquímico a uma corrente constante, em uma faixa de potencial pré-estabelecida e, assim, registrar a resposta de potencial por meio de uma curva de potencial versus tempo. Sendo a variável tempo, usualmente convertida para capacidade específica (unidade de mA.h.g⁻¹) por meio da razão do produto entre o tempo e a corrente na qual o sistema foi submetido pela massa de material ativo presente no eletrodo de trabalho. Desta forma, ciclos de carga e descarga são representados por meio de uma curva de capacidade específica do eletrodo versus o potencial eletroquímico registrado em cada ponto, como mostrado na Figura 15. Por convenção, a intensidade das correntes aplicadas no processo foi baseada na taxa C, correspondente a densidade de corrente que uma bateria produz. No caso, para os materiais de CuHCF e VOHCF foram utilizadas capacidades de energia teórica de, respectivamente, 60 e 90 mAh.g⁻¹. Em outros termos, significa que uma bateria de capacidade energética de 60 ou 90 mAh.g⁻¹ descarrega a uma taxa de 1 C no período de 1 hora.⁴⁶

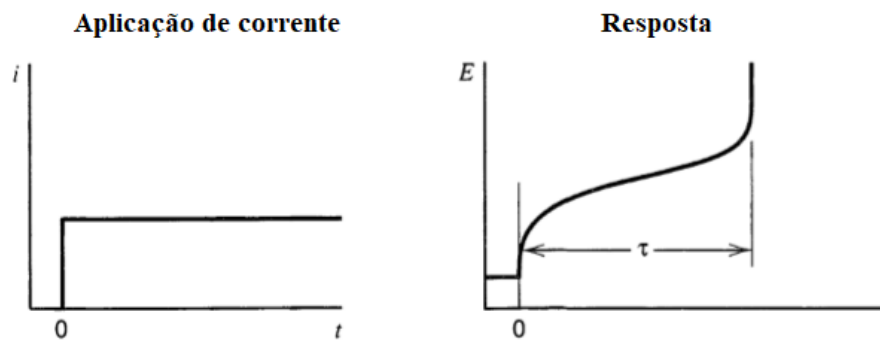


Figura 15. Esquema ilustrativo da técnica de CGPL.

Fonte: Adaptada de BARD, A. J. e FAULKNER (2001)

III. 3. 3. 2. Voltametria Cíclica

Uma técnica usualmente utilizada na aquisição de informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos é a denominada voltametria cíclica (VC). O uso da VC permite que o potencial e parâmetros cinéticos de reações heterogêneas de oxidação/redução e de reversibilidade do sistema eletroquímico, sejam determinados rapidamente. O fundamento do método consiste em aplicar um potencial sob o sistema eletroquímico, que por sua vez irá reduzir/oxidar o material ativo, gerando, assim, um pico catódico/anódico de corrente proporcional à concentração desse.⁴⁷ Considerando reações reversíveis, há uma simetria entre esses picos formados. Durante a aplicação da VC, a curva gerada - voltamograma - é determinada pela corrente versus o potencial, como apresentado na Figura 16. As reações eletródicas são determinadas majoritariamente por dois aspectos, a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo.^{48; 49}

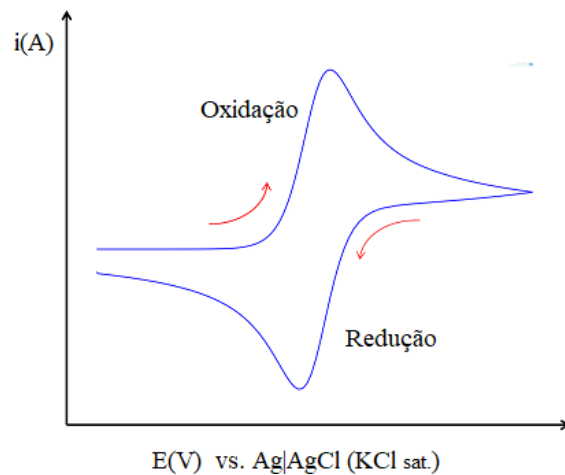


Figura 16. Esquema de um Voltamograma Cíclico.

Fonte: Adaptado de Site www.comsol.com. Disponível em: <https://www.comsol.com/blogs/modeling-electroanalysis-cyclic-voltammetry/>

III. 3. 3. 3. Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente

Na década de 70, os pesquisadores Weppner e Huggins^{50; 51; 52} contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento da técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT). Para o estudo de caracterização de materiais de inserção, essa técnica tem sido bastante utilizada, pelo fato de fornecer parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Como procedimento da técnica, aplica-se de forma recorrente, uma corrente de polarização. O que permite a inserção/desinserção de pequenos incrementos iônicos, se assemelhando a uma titulação. Em seguida o sistema é submetido a etapas de relaxação. Considerando que o potencial durante a polarização e relaxação seja registrado em função do tempo, a curva resultante deste processo é mostrada na Figura 17.

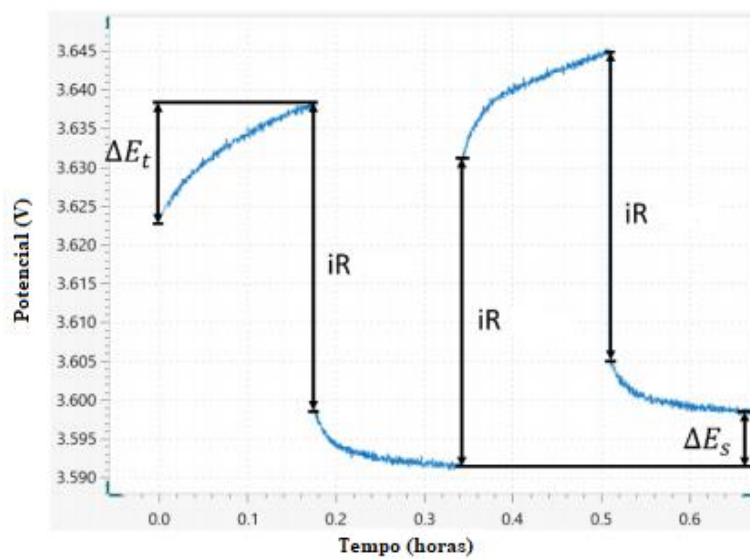


Figura 17. Representação Gráfica do procedimento usado na Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente.

Fonte: file:///C:/Users/user/Downloads/2044489_AN-BAT-003.pdf. Disponível em <https://www.metrohm.com/en/products/electrochemistry>

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 1. Caracterização Físico-química

IV. 1. 1. Materiais de CuHCF

A Figura 18 mostra o padrão de Difração de raios-x (DRX) obtido para o material hexacianoferrato de cobre (CuHCF). O padrão de difração é similar ao do calculado para o hexacianoferrato de cobre e potássio (KCuHCF), cuja estrutura foi determinada por Ojwang, Grins et al³³. A fase foi indexada no grupo de espaço Fm-3m, de sistema cristalino cúbico e possui parâmetro de rede $a = 9,512 \text{ \AA}$ e volume de célula de $860,7 \text{ \AA}^3$, calculado com software CellCalc. Os picos indicados por asteriscos, não são usualmente indexados na fase Fm-3m, e se originam de distorções estruturais. A intensidade dos picos pode ser influenciada por alguns fatores, como a posição dos átomos, a proporção entre a quantidade dos átomos de Fe e Cu e a quantidade de moléculas de água. Ademais, a presença de potássio na estrutura cristalina do composto, também influencia na relação entre a intensidade dos picos, referentes aos planos (200) e (220)³³. Considerando a ausência dos cátions K^+ no material, o pico (220) apresenta aproximadamente metade da intensidade do pico (200). No entanto, com a entrada de potássio na estrutura cristalina, há um aumento na intensidade do pico (220), se tornando próximo da intensidade do (200). O DRX do CuHCF sintetizado, possui a intensidade do pico (220) em torno de 80% a do (200), indicando dessa forma, que durante a síntese ocorre a entrada de potássio na estrutura cristalina do composto. A baixa qualidade do difratograma obtido se deve parcialmente a rotina de aquisição utilizada, mas também é oriunda da desordem estrutural dos materiais análogos ao Azul da Prússia e ao tamanho reduzido de partícula.

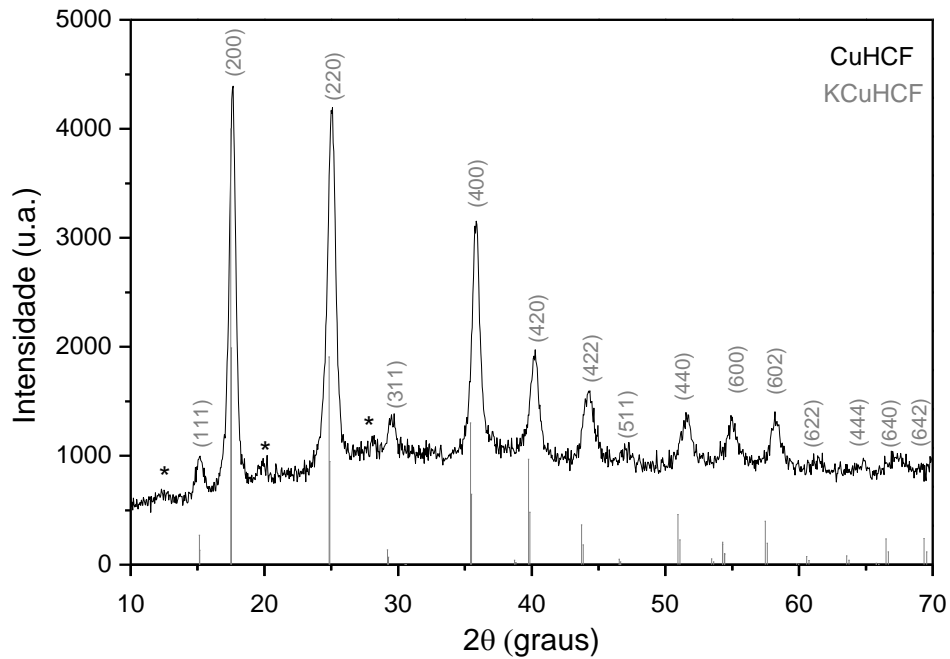


Figura 18. DRX obtido para CuHCF e padrão calculado para o KCuHCF obtido por Ojwang, Grins et al.

A Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) possibilita análises químicas e eletrônicas, além de fornecer informações sobre a morfologia e cristalografia do material. Sendo assim, a imagem obtida para o composto CuHCF - Figura 19 revela a característica de um material polidisperso (não possui tamanho definido), constituído por partículas aglomeradas. Além disso, algumas partículas apresentam arestas poucos definidas, enquanto outras apresentam geometrias aproximadamente cúbicas. Esta reflete o grupo espacial cúbico do material, o que corrobora com os resultados de DRX. Usando-se o programa ImageJ para realização de medidas no tamanho de partículas, obteve-se tamanhos típicos em torno de 50 nm a 500 nm.

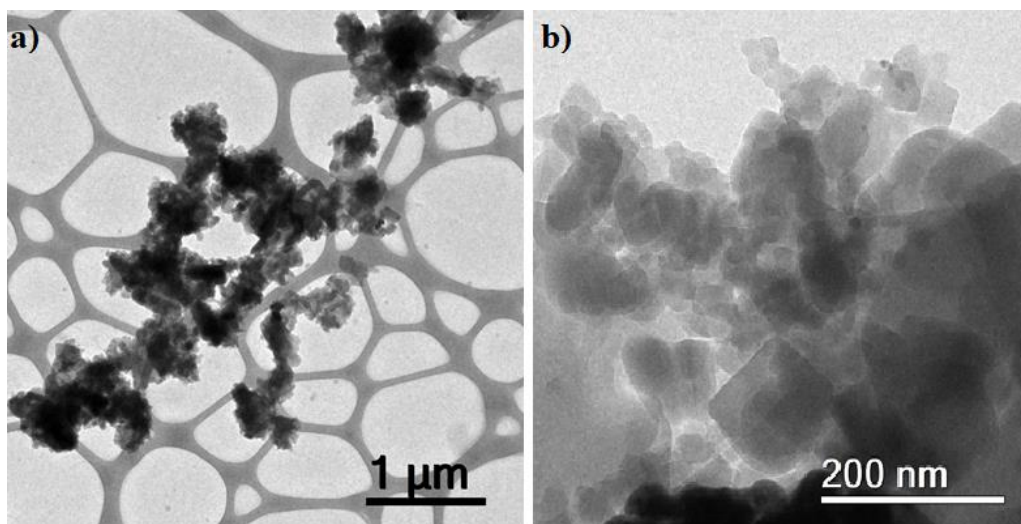


Figura 19. Imagens representativas obtidas por TEM do material CuHCF.

A Figura 20.a apresenta o espectro na região do Infravermelho (IV) obtido para o CuHCF, que apresenta três bandas: uma larga de $\nu(\text{O-H})$ centrada em 3430 cm^{-1} , outra bastante pronunciada em 2102 cm^{-1} referente ao grupo terminal $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ coordenado aos metais e uma banda de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ em 1612 cm^{-1} .^{53; 54; 55; 56} Já a Figura 20.b, da análise de Termogravimetria (TG), apresenta uma perda em torno de 30% de massa até $150\text{ }^\circ\text{C}$, referente às águas de hidratação.

Acima de $180\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a decomposição gradual do composto.³³ Este resultado indica que o composto apresenta 4,9 moléculas de água por fórmula do composto.

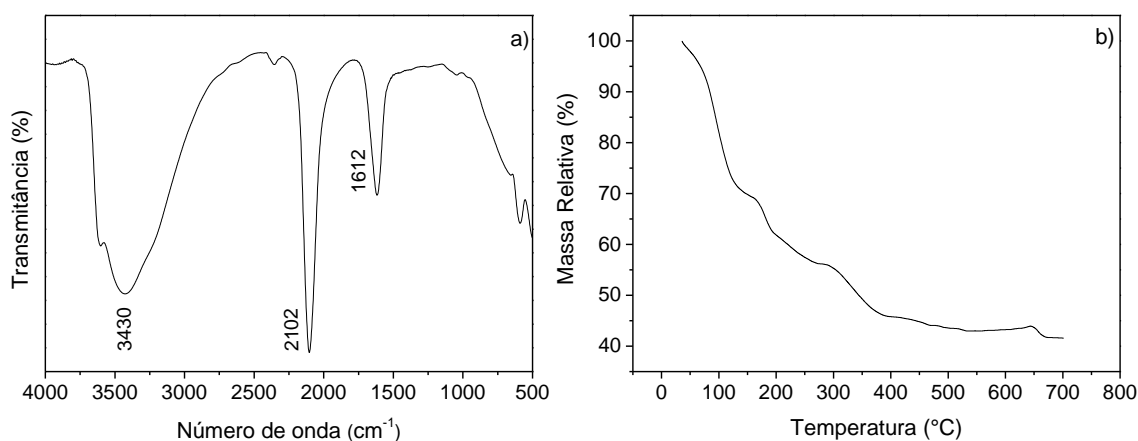


Figura 20. a) Espectro Vibracional obtido na região do infravermelho e b) Análise termogravimétrica, para o material de CuHCF.

A análise de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) para o CuHCF foi realizada com o intuito de se propor sua fórmula mínima, sendo necessário inferir a composição química do material. Desse modo, por meio da análise de AAS foi possível obter as concentrações (mg/L) de Cu e Fe nas amostras. Assim, a razão molar Cu/Fe foi determinada pela multiplicação entre a razão entre as massas atômicas de Cu e Fe e a razão entre as concentrações de Fe e Cu. De acordo com o resultado da razão molar Cu/Fe e de modo a alcançar o equilíbrio entre as cargas na estrutura, a fórmula proposta pode ser expressa por $K_{0,40}Cu[Fe(CN)_6]_{0,6} \cdot xH_2O$. Considerando, assim, que o K^+ seja o único cátion presente nos interstícios da estrutura do material. Agregando a este resultado o número de águas por molécula do composto, fornecidas pela análise de TG, a fórmula química final proposta para o material de CuHCF pode ser dada por $K_{0,40}Cu[Fe(CN)_6]_{0,6} \cdot 4,9H_2O$.

IV. 1. 2. Materiais de VOHCF

A Figura 21 mostra o padrão de DRX obtido para o material hexacianoferrato de vanadila (VOHCF). O difratograma obtido para o VOHCF é mostrado, juntamente com o padrão calculado para o Azul da Prússia⁵⁷. O padrão de difração do VOHCF apresentado na Figura 21 é similar ao de outros hexacianoferratos, no entanto, apresenta um significativo alargamento dos picos. Esse alargamento indica a ocorrência de uma desordem na estrutura do composto e a formação de partículas de tamanho reduzido. Utilizando o software CellCalc e a estrutura do Azul da Prússia Fm-3m como base, o parâmetro de rede do composto sintetizado foi calculado em 9,899 Å e com volume de célula de 970,0 Å³. Já o DRX do VOHCF sintetizado, possui a intensidade do pico (220) em torno de 65% a do (200), indicando dessa forma, que durante a síntese ocorreu também a entrada de potássio na estrutura cristalina do composto. Analogamente ao material de CuHCF, a reduzida qualidade do difratograma obtido para VOHCF, foi oriunda da elevada desordem estrutural dos materiais análogos ao Azul da Prússia ao tamanho reduzido de partícula e a rotina de aquisição utilizada.

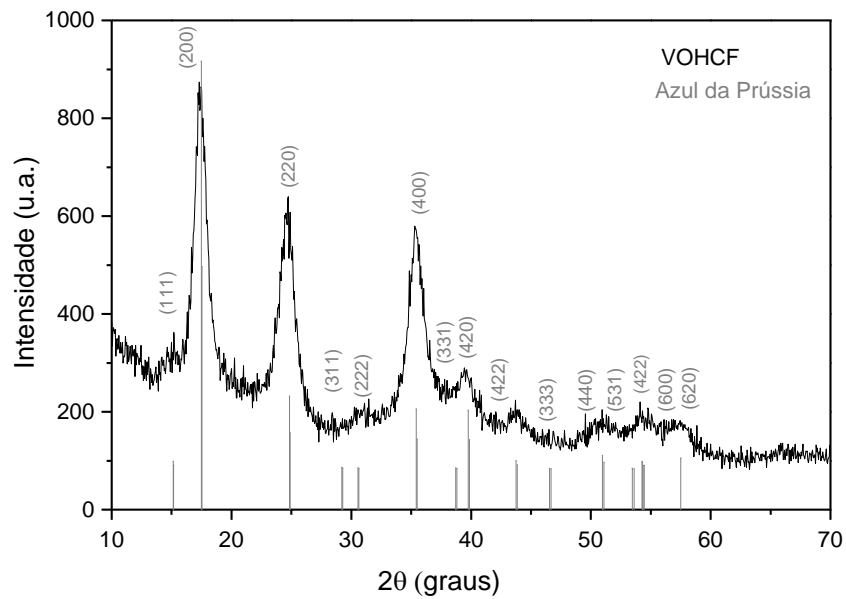


Figura 21. Difratograma de raios-x obtido para VOHCF e padrão calculado para o Azul da Prússia.

Por meio da análise de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obteve-se a Figura 22, que indica formação de pequenas partículas aglomeradas. Usando o programa ImageJ, obteve-se tamanhos de partículas em torno de 5 a 10 nm.

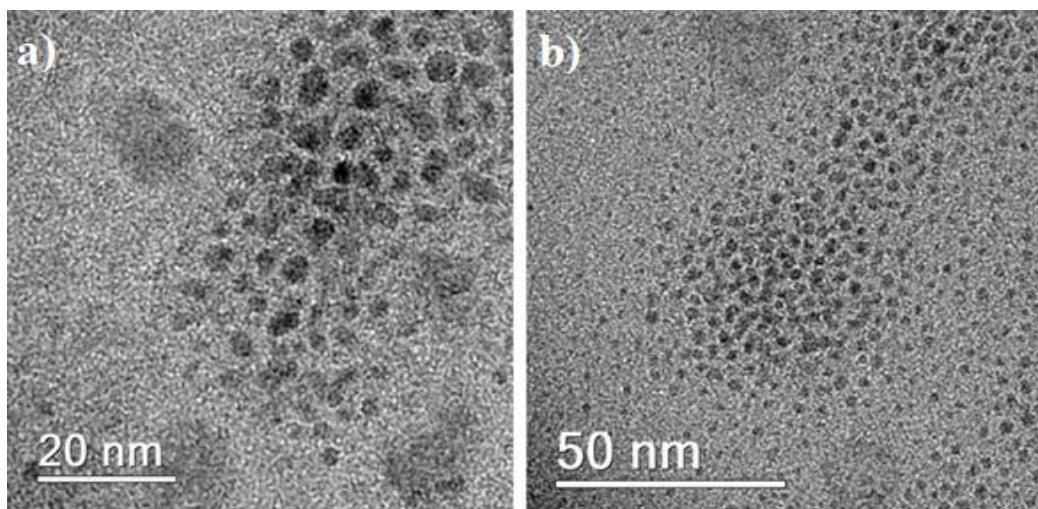


Figura 22. Imagens representativas obtidas por TEM do material VOHCF.

A Figura 23.a mostra o espectro obtido pela análise de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) para o VOHCF. O espectro de IV para o VOHCF apresenta quatro bandas, uma larga de $\nu(\text{O-H})$ centrada na região em torno de 3384 cm^{-1} , outra em 2088 cm^{-1} referente ao grupo terminal $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ coordenado aos metais, uma banda de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ em 1606 cm^{-1} e outra banda associada a $\nu(\text{V=O})$ em 976 cm^{-1} .^{53; 54; 58} Além disso, a curva da TG, da Figura 23.b apresenta uma perda em torno de 22% de massa até $150\text{ }^\circ\text{C}$, referente às águas de hidratação. E acima de $180\text{ }^\circ\text{C}$ o material analisado se decompõe gradualmente.³³ Essa perda corresponde a 5,3 moléculas de água por fórmula do composto.

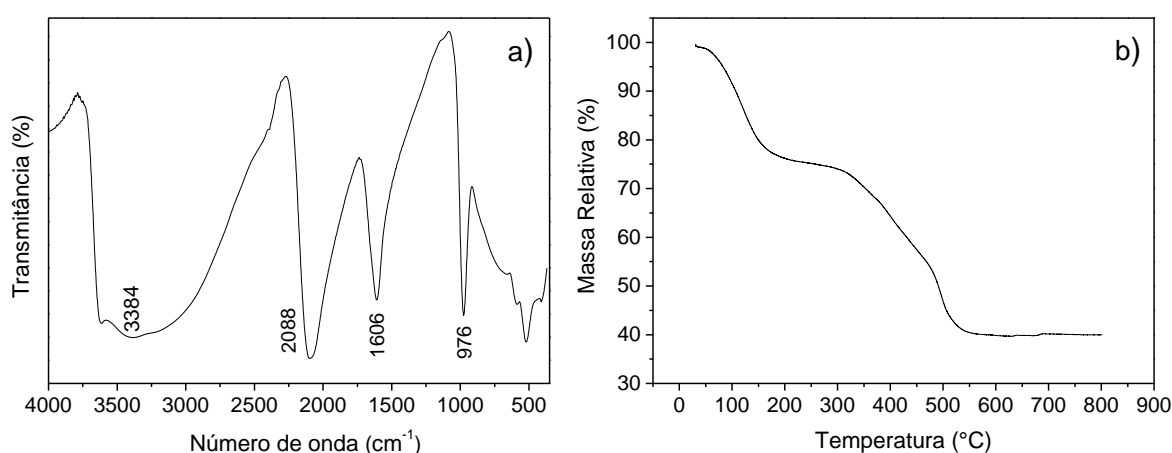


Figura 23. a) Espectro Vibracional obtido na região do infravermelho e b) Análise termogravimétrica, para o material de VOHCF.

A partir da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e analogamente ao tratamento matemático realizado para o material de CuHCF, foi proposta a fórmula química para o material VOHCF. Esta pode ser expressa por $\text{K}_{0,17}(\text{VO})_{1,85}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Considerando, assim, que o K^+ seja o único cátion presente nos interstícios da estrutura do material. Ademais, agregando a este resultado o número de águas por molécula do composto, fornecidas pela análise de TG e partindo do princípio de que todos os átomos de ferro estejam ligados a grupos cianeto; a fórmula química final proposta pra o material de VOHCF pode ser dada por $\text{K}_{0,17}(\text{VO})_{1,85}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$.

IV. 2. Caracterização eletroquímica

IV. 2. 1. Resultados obtidos por Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial - Carga/Descarga (CGPL)

IV. 2. 1. 1. CGPL - Estudo do CuHCF em H_2SO_4 1 a 4 mol.L⁻¹

Para a avaliação do desempenho energético dos materiais de CuHCF foi utilizada a técnica de ciclagem galvanostática de carga e descarga com limitação de potencial (CGPL), denominada também de cronopotenciometria. As análises de carga e descarga foram realizadas em H_2SO_4 nas concentrações de 1 a 4 mol.L⁻¹, para inserção dos íons H^+ no material ativo, utilizando-se variadas taxas, em uma faixa de potencial de -0,2 a 1,1 V.

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para o primeiro ciclo de carga e descarga, a uma taxa de 0,5 C em concentrações de 1 a 4 mol.L⁻¹. O formato das curvas é similar para as soluções em diferentes concentrações. Entretanto, para 1 mol.L⁻¹ a capacidade específica máxima foi próxima da teórica, em torno de 60 mAh.g⁻¹, já em 2 e 3 mol.L⁻¹ foi em torno de 65 mAh.g⁻¹ e em 4 mol.L⁻¹ foi onde obteve-se a maior capacidade específica, em torno de 80 mAh.g⁻¹. Devido esse fato, os testes eletroquímicos posteriores foram realizados nessa concentração. Em 4 mol.L⁻¹, patamares mais bem definidos são formados entre 0,2 e 0,9 V na carga e de -0,2 a 0,9 V na descarga.

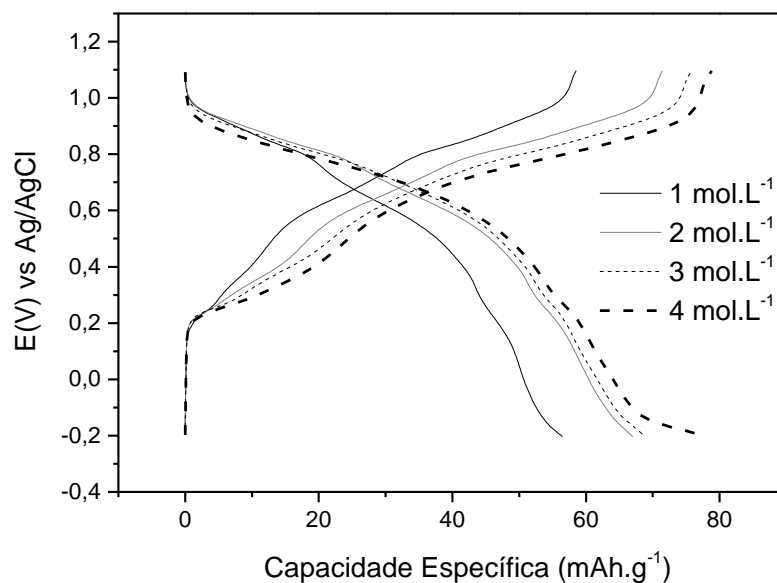


Figura 24. Curvas CGPL obtidas para o CuHCF em solução de 1 a 4 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ em taxa 0,5 C.

A Figura 25 mostra que conforme a taxa C vai aumentando a capacidade específica vai diminuindo consideravelmente, variando em torno de 80 a 40 mAh.g⁻¹ no processo de descarga. Além de haver uma diminuição da reversibilidade do sistema. Essa redução na capacidade em função do aumento na taxa de descarga é esperada e sempre observada. Este fato se deve a efeitos de queda ôhmica em função da resistência intrínseca da célula, mas principalmente devido a limitações na velocidade das reações de inserção/desinserção iônica. Estes processos são essencialmente limitados pela difusão iônica em estado sólido na estrutura cristalina do material ativo e pela condutividade eletrônica do material. É importante enfatizar que as taxas de carga/descarga aqui empregadas são extremamente elevadas. Estudos convencionais utilizam taxas de até 10C, com perda considerável de capacidade (usualmente de 50%). Aqui, foi possível utilizar taxas de até 120C com perda de 50% na capacidade; resultado esse de enorme relevância e que demonstra possibilidade de aplicação em dispositivos de alto desempenho com alta densidade de potência.

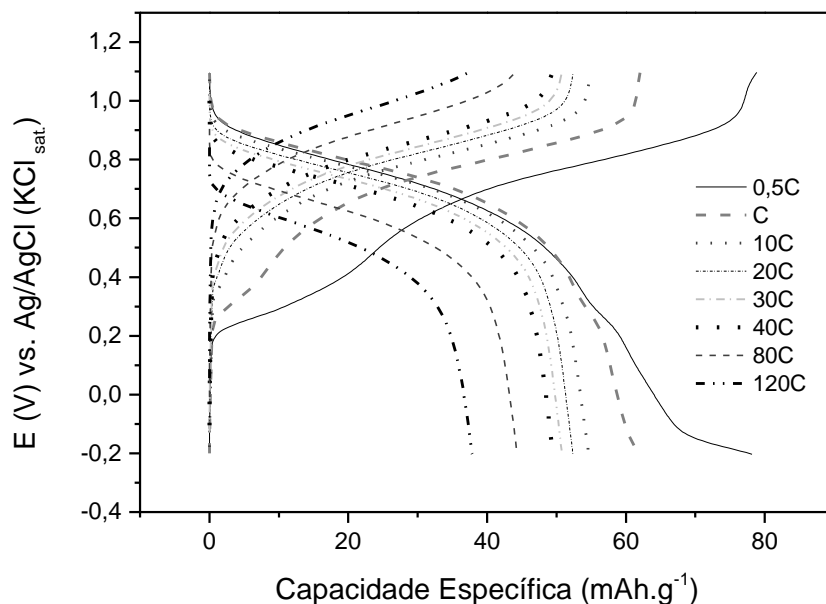


Figura 25. Curvas CGPL obtidas para o CuHCF em solução de 4 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ em taxas variadas.

Para avaliação dos potenciais em que ocorrem as reações de inserção nos materiais de CuHCF foram utilizadas as curvas de capacidade diferencial, que correspondem a primeira derivada das curvas GCPL em relação ao potencial. Assim, evidencia-se o potencial no qual ocorrem as reações de inserção dos íons H⁺. As curvas de capacidade diferencial são semelhantes às curvas de VC, entretanto os resultados obtidos são consequência de processos ocorridos internamente na estrutura cristalina do material e não apenas superficialmente, como no caso da VC.

A Figura 26.a mostra a curva de CGPL para o material de CuHCF a uma taxa lenta de 0,1C. A curva de capacidade diferencial obtida a partir CGPL é mostrada na Figura 26.b e apresenta processos redox próximo de 0,18V e outro que se estende de 0,7 a 1,0 V de potencial. Os picos principais na carga/descarga estão em torno de 0,3V e possivelmente correspondem a um evento redox Cu²⁺/ Cu⁺, acompanhado de uma transição de fase do material. Os eventos próximos a 0,9 V são atribuídos ao par redox envolvendo o Fe²⁺/Fe³⁺, como usualmente observado no Azul da Prússia. Deve-se perceber aqui que a capacidade resultante na descarga realizada a 0,1C é bastante superior as obtidas em taxas mais elevadas. Taxas tão baixas como

C/10 ou C/20 são usualmente empregadas para se determinar a capacidade máxima dos materiais, e obter as curvas de carga/descarga em condições de quase-equilíbrio, com boa definição dos patamares e eventos redox nas curvas.

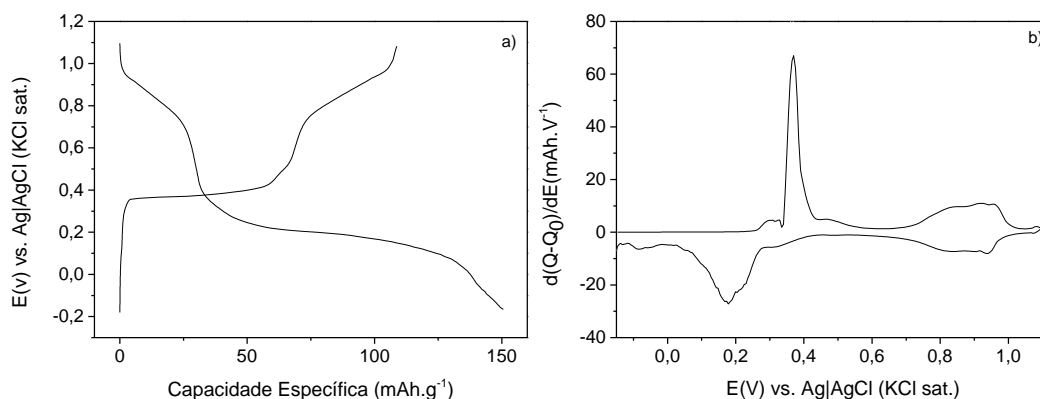


Figura 26. a) Curva CGPL obtida para o CuHCF em solução de 4 mol.L^{-1} de H_2SO_4 em taxa 0,1 C. b) Curva de capacidade diferencial calculada para o primeiro ciclo completo de carga e descarga a taxa de 0,1C.

A Figura 27 compara a retenção de capacidade em variadas taxas para os eventos de carga e descarga, considerando que foram realizados 4 ciclos para cada taxa. Os valores de retenção em porcentagem para as taxas 0,5; 1; 10; 20; 30; 40; 80 e 120 C são, respectivamente iguais à: 87, 82, 68, 67, 66, 65, 57, 44.

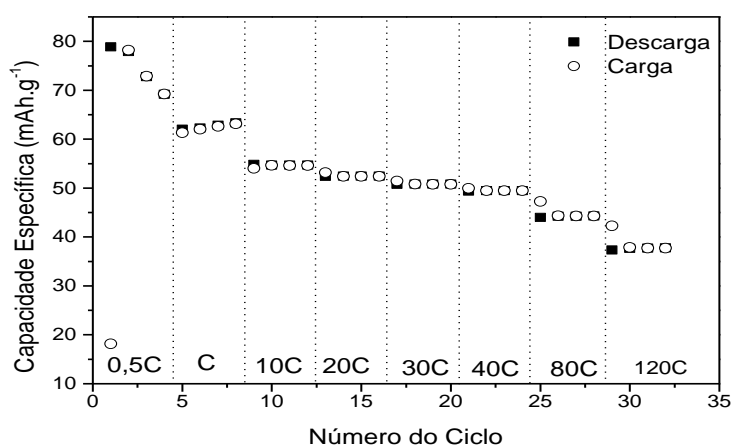


Figura 27. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o CuHCF em solução de 4 mol.L^{-1} de H_2SO_4 em taxas variadas.

Um fator importante a ser avaliado no desempenho de baterias é a eficiência coulômbica, definida pela diferença entre a quantidade de carga que a bateria perde durante a descarga e a que ganha durante a recarga. A Figura 28 mostra uma considerável eficiência coulômbica variando entre 97 e 100% durante os 100 ciclos. E uma retenção considerável de capacidade específica de 86%, para taxa de 20 C.

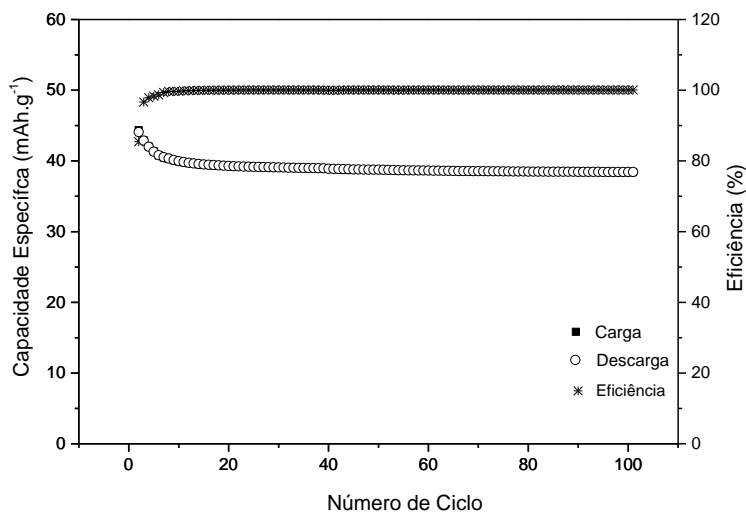


Figura 28. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o CuHCF em solução de 4 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ em taxa de 20 C durante 100 ciclos.

Ademais, foi plotado um gráfico que engloba os dados de capacidades médias obtidas para os eventos de descarga para o CuHCF - Figura 29 - e reitera a informação de que com o aumento da taxa C há uma queda na capacidade.

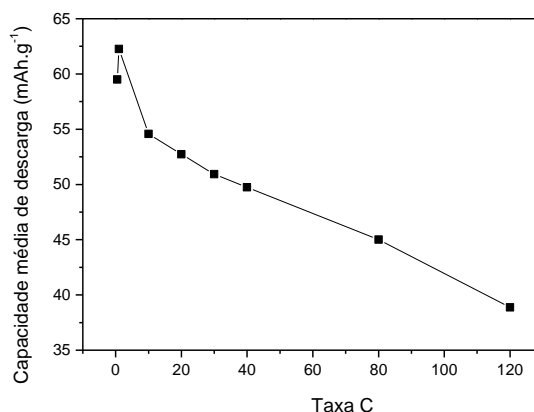


Figura 29. Valores das capacidades médias de descarga em variadas taxas para o CuHCF em solução de 4 mol.L⁻¹ de H₂SO₄.

Estes resultados demonstram assim que o composto CuHCF apresenta boa capacidade energética operando com a inserção de prótons na estrutura. Essa capacidade parece estar associada a dois eventos redox nos pares Fe²⁺/Fe³⁺ e Cu²⁺/Cu⁺, uma vez que capacidades da ordem de 150 mA.h.g⁻¹ foram obtidas, indicando a transferência de dois elétrons (a transferência de um único elétron apresenta capacidade teórica em torno de 60 – 70 mA.h.g⁻¹). Esse material apresenta ainda excelente desempenho em altas taxas de carga/descarga, podendo operar em taxas tão elevadas quanto 120C com perda de 50% da capacidade inicial.

IV. 2. 1. 2. CGPL - Estudo do VOHCF em H₂SO₄ 6 mol.L⁻¹

Para a avaliação do desempenho energético dos materiais de VOHCF foi também utilizada a técnica CGPL. As análises de carga e descarga foram realizadas em H₂SO₄ nas concentrações de 5 a 6 mol.L⁻¹ para inserção dos íons H⁺ no material ativo, utilizando-se variadas taxas, em uma faixa de potencial de 0,0 a 1,25 V.

A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para o primeiro ciclo de carga e descarga, a uma taxa de 0,5 C em concentrações de 5 e 6 mol.L⁻¹. A escolha destas concentrações se deve a maior estabilidade do material nestas condições. Em concentrações mais baixas observa-se uma pequena solubilização do material ativo no eletrodo. O formato das curvas é similar para as soluções em diferentes concentrações. Entretanto, para 5 mol.L⁻¹ a capacidade máxima foi em torno de 80 mAh.g⁻¹ e em 6 mol.L⁻¹ foi onde obteve-se a maior capacidade específica, em

torno de 120 mAh.g^{-1} . Devido esse fato, os testes eletroquímicos posteriores foram realizados nessa concentração. Em 6 mol.L^{-1} , patamares mais bem definidos são formados entre 0,5 e 0,7 V na carga e de 0,5 a 1,1 V na descarga.

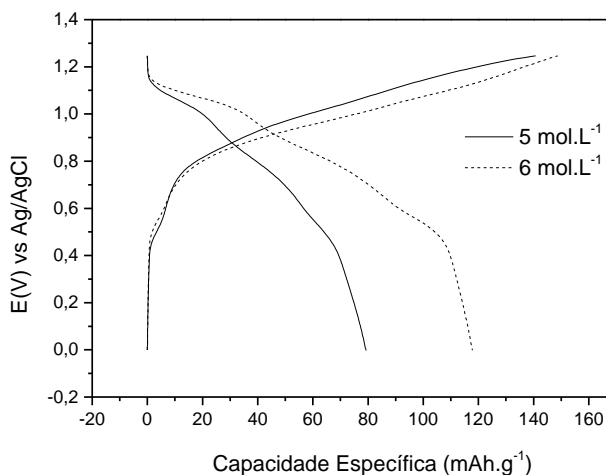


Figura 30. Curvas CGPL obtidas para o VOHCF em solução de 5 a 6 mol.L^{-1} de H_2SO_4 em taxa 0,5 C.

A Figura 31 mostra que conforme a taxa C vai aumentando a capacidade específica vai diminuindo consideravelmente, variando em torno de 120 a 40 mAh.g^{-1} no processo de descarga.

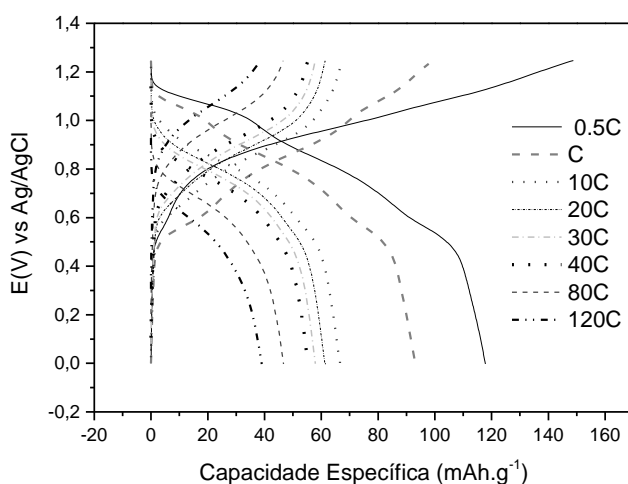


Figura 31. Curvas CGPL obtidas para o VOHCF em solução de 6 mol.L^{-1} de H_2SO_4 em taxas variadas.

A Figura 32.a apresenta a CGPL em taxa lenta de 0,1C. Para melhor avaliação dos potenciais em que ocorrem as reações de inserção nos materiais de VOHCF foram utilizadas as curvas de capacidade diferencial (Figura 32.b). Essa curva indica processos redox próximos de 0,6, 0,9 e 1,1V de potencial. O par redox em torno de 0,6V possivelmente corresponde a um evento redox envolvendo o par V^{4+}/V^{5+} , uma vez que os eventos próximos a 1V são devido ao par Fe^{2+}/Fe^{3+} . Deste modo, devido aos eventos envolverem a transferência de até 2 elétrons por fórmula, espera-se capacidades de até 120 – 130 mA.h.g⁻¹, como observado.

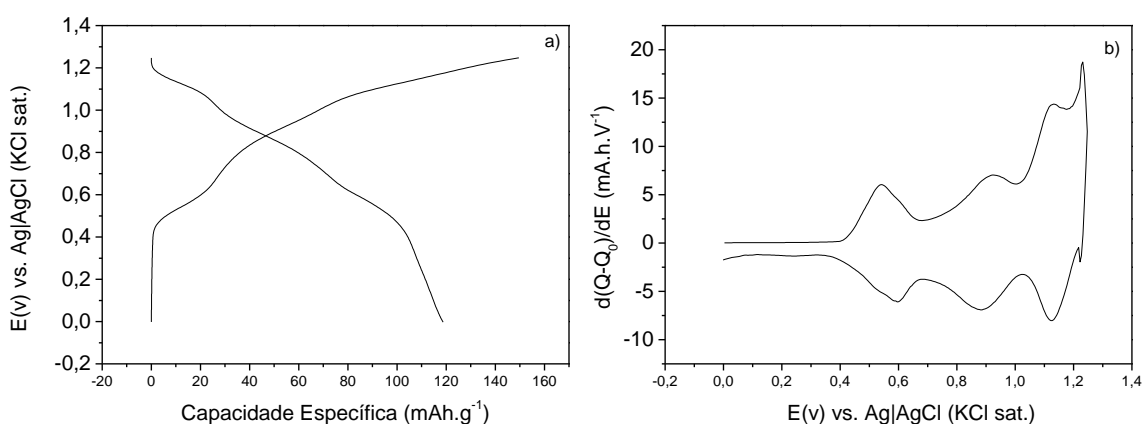


Figura 32. a) Curva CGPL obtida para o VOHCF em solução de 6 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ em taxa 0,1 C. b) Curva de capacidade diferencial calculada para o primeiro ciclo completo de carga e descarga a taxa de 0,1C.

A Figura 33 compara a retenção de capacidade em variadas taxas para os eventos de carga e descarga, considerando que foram realizados 4 ciclos para cada taxa. Os valores de retenção de capacidade específica, em porcentagem, de eventos de carga/descarga para o VOHCF em solução de 6 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ em taxas 0,5; 1; 10; 20; 30; 40; 80 e 120 C são, respectivamente iguais a: 83, 76, 58, 52, 50, 48, 42 e 32.

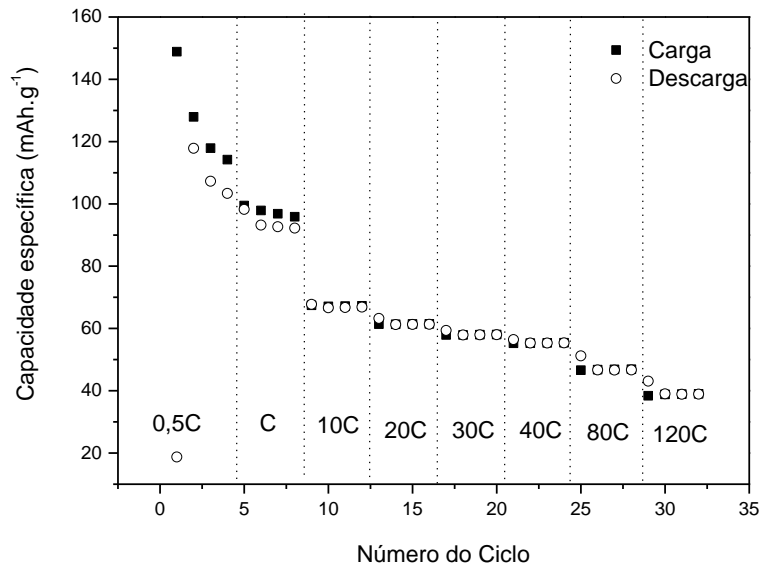


Figura 33. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o VOHCF em solução de 6 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ em taxas variadas.

A Figura 34 mostra uma considerável eficiência coulômbica variando entre 98 e 100% durante os 100 ciclos. E uma retenção considerável de capacidade específica de 88%, para taxa de 20 C.

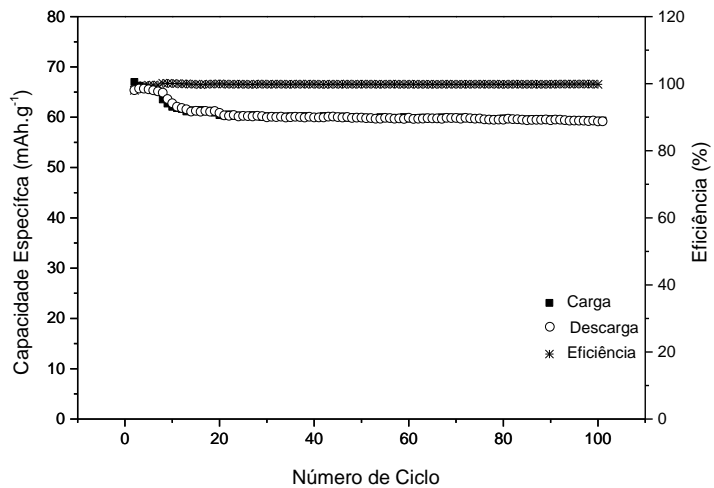


Figura 34. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o VOHCF em solução de 6 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ em taxa de 20 C durante 100 ciclos.

Ademais, foi plotado um gráfico que engloba os dados de capacidades médias obtidas para os eventos de descarga para o VOHCF (Figura 35) e reitera a informação de que com o aumento da taxa C há uma queda na capacidade, sendo essa queda de 42%.

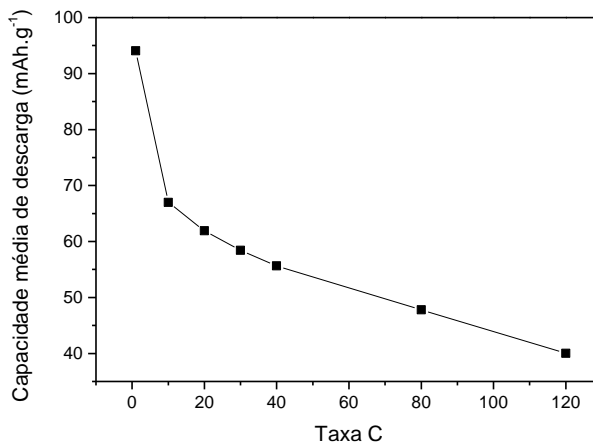


Figura 35. Valores das capacidades médias de descarga em variadas taxas para o VOHCF em solução de 6 mol.L⁻¹ de H₂SO₄.

IV. 2. 2. 1. Voltametria Cíclica - estudo do CuHCF em H₂SO₄ 4 mol.L⁻¹

Para a avaliação da cinética de inserção do material de CuHCF foi utilizada a técnica de voltametria cíclica - VC. As análises foram realizadas em H₂SO₄ 4 mol.L⁻¹, em uma faixa de potencial de -0,2 a 1,1 V, com velocidades de varredura variando entre 0,05 e 20 mV.s⁻¹.

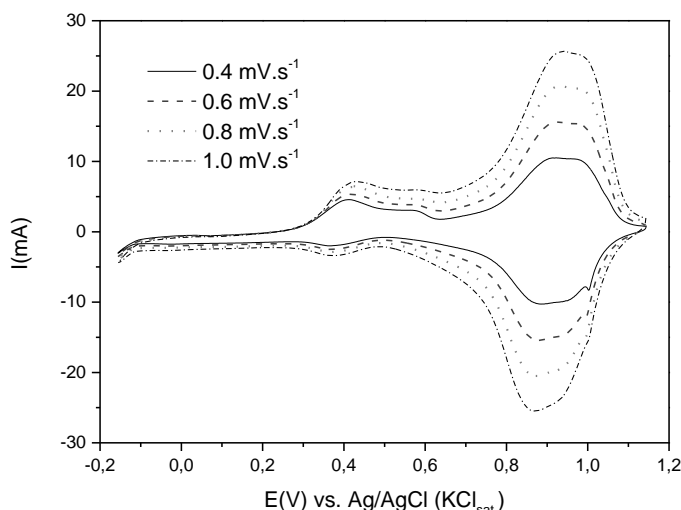


Figura 36. Voltamogramas para o CuHCF em solução de 4 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ para velocidades de varredura entre 0,4 e 1 mV.s⁻¹.

Assim como nas Figuras que apresentavam a capacidade diferencial, aparecem na Figura 36 picos referentes aos eventos redox ocorridos no material. Os picos encontram-se em torno de 0,4 e 0,9 V, sendo este último o de maior intensidade. Uma atribuição exata a estes eventos redox é usualmente de difícil realização, exigindo estudos abrangentes através de técnicas espectro-eletróquímicas e medidas *in-situ*, de modo a explorar as alterações de estados eletrônicos durante os ciclos eletroquímicos. Este tipo de atribuição é ainda um maior desafio em estudos eletroquímicos no estado sólido (quando comparado a eletroquímica em solução), uma vez que um mesmo par redox, p. ex. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, pode dar origem a eventos distintos em função do ambiente químico na estrutura, como a presença de defeitos, distorções, ligantes, com configurações em alto ou baixo-spin. É bem conhecido que os derivados de Azul da Prússia, como o composto CuHCF, apresentam deformações em sua estrutura cristalina, além de ser constituído por vacâncias de espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ e moléculas de água coordenadas, o que altera os estados eletrônicos de maneira significativa. De todo modo, os picos observados podem ser associados tanto ao par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ⁵⁹, em ambiente químico diferente e/ou estado eletrônico de spin alto/baixo, quanto o $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$.⁶⁰ A participação do par redox do Cu pode ser sugerida pela reversibilidade do sistema em capacidades superiores a 60 mA.h.g^{-1} , o que indica a ocorrência de eventos com a transferência de mais de um elétron por fórmula de material ativo. Essa relação pode ser obtida a partir do uso das leis de Faraday e permite a dedução da Equação $C = (26800.x) / M$, onde C é a capacidade em mA.h.g^{-1} , M a massa molar do composto e x a quantidade de elétrons transferidos. Deste modo o composto CuHCF, apresenta $90,97 \text{ mA.h.g}^{-1}$ por elétron transferido.

Em relação a técnica de voltametria cíclica, a velocidade de varredura controla o quão rápido o potencial aplicado é modificado. Velocidades altas levam a um decréscimo na dimensão da camada de difusão que se forma na superfície do eletrodo pelo acúmulo de cargas (íons) e como consequência, altas correntes são observadas. Para reações eletroquimicamente reversíveis envolvendo a difusão de íons em solução, a corrente de pico em voltamogramas é dada pela Equação de Randles-Sevcik (Equação 1): ^{49; 61}

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A \tilde{D}^{\frac{1}{2}} C_{H^+} v^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo I_p a corrente de pico (A), R a constante dos gases, T a temperatura (K), \tilde{D} o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), F a constante de Faraday, n o número de elétrons transferidos na reação redox, A a área superficial do eletrodo (cm^2), C a concentração (mol.L^{-1}) e v a velocidade de varredura (V.s^{-1}).

Deste modo, processos de transferência de elétrons eletroquimicamente reversíveis onde está envolvida a livre difusão de íons, a Equação de Randles-Sevcik descreve a dependência da corrente de pico em função da velocidade de varredura, de tal modo que um gráfico de I_p vs. $v^{1/2}$ será linear.

Pode ocorrer que a dependência de I_p vs. $v^{1/2}$ não seja linear, o que usualmente sugere duas causas: i) a ocorrência de processos quase-reversíveis (eventos redox com cinética mais lenta, ou com moderada energia de ativação para transferência de carga), ou ii) a reação redox ocorre através da adsorção de espécies na superfície do eletrodo. A ocorrência do primeiro caso é evidente em experimentos onde varia a velocidade de varredura, resultando numa separação significativa entre os picos de oxidação/redução como aumento da velocidade.⁶² Este fato não é observado na Figura 36, o que não sugere a ocorrência de eventos eletroquimicamente quase-reversíveis. Para situações onde a reação redox ocorre através da adsorção de espécies na superfície do eletrodo, a corrente de pico é dada pela Equação 2:

$$I_p = \frac{n^2 v A \Gamma^* F^2}{4RT} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo I_p a corrente de pico (A), R a constante dos gases, T a temperatura (K), F a constante de Faraday, n o número de elétrons transferidos na reação redox, A a área superficial do eletrodo (cm^2), Γ^* é chamada de superfície de cobertura das espécies adsorvidas (mol.cm^2) e v a velocidade de varredura (V.s^{-1}). Nesta situação o gráfico de I_p vs. v será linear.

As Figuras 37.a e 37.b mostram as curvas da corrente de pico (o pico de maior intensidade) em relação a v e $v^{1/2}$, respectivamente. Percebe-se na Figura 37b um maior desvio na linearidade, sendo observada maior linearidade na Figura 37.a. No entanto, pode-se perceber ainda inclinações ligeiramente diferentes entre as regiões de alta e baixa velocidade. De modo a analisar este efeito pode-se utilizar a Equação empírica: $I_p = a.v^b$, onde a é uma constante de

proporcionalidade e b um parâmetro que será usualmente 1 ou $1/2$, indicando a predominância efeitos de adsorção no eletrodo ($I_p \propto v$) ou de reações limitadas por difusão ($I_p \propto v^{1/2}$). Esta Equação empírica pode ser linearizada obtendo a Equação 3, abaixo.

$$\ln I_p = \ln a + b \cdot \ln v \quad \text{Equação 3}$$

Deste modo, o gráfico de $\ln I_p$ vs. $\ln v$, mostrado na Figura 37c, será idealmente linear com um coeficiente angular igual a 1 ou $1/2$. No entanto, quando o tipo de mecanismo se altera ao longo das diferentes velocidades de varredura utilizadas, a primeira derivada desta curva indica o valor de b . Esta derivada é mostrada na Figura 38.

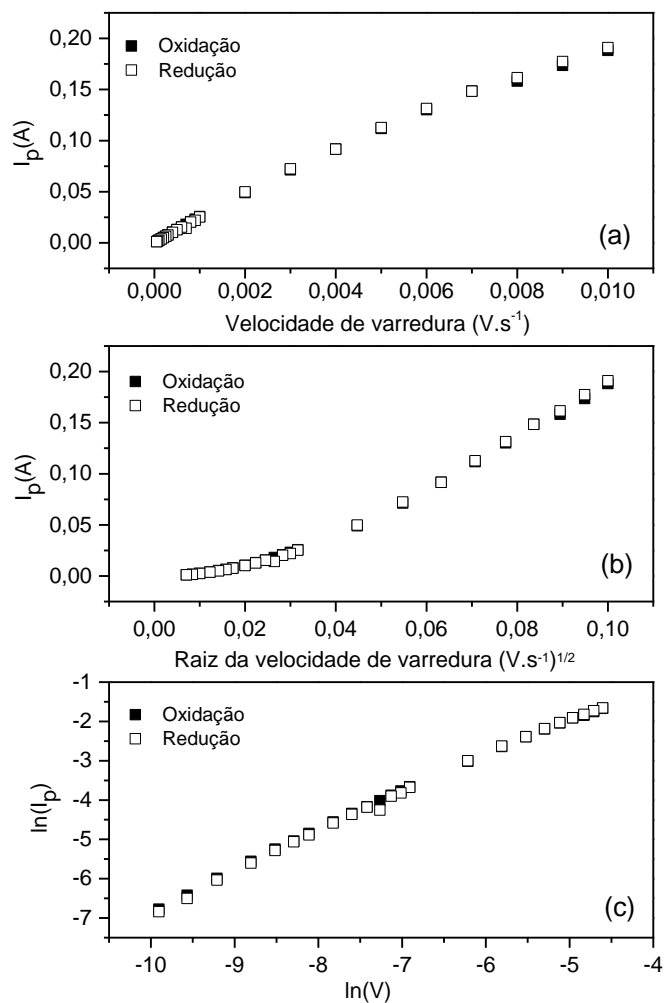


Figura 37. Curva da corrente de pico versus a) a velocidade de varredura, b) a raiz da velocidade de varredura. c) Curva do logaritmo da corrente no pico versus o logaritmo da velocidade de varredura, para os voltamogramas obtidos para o CuHCF.

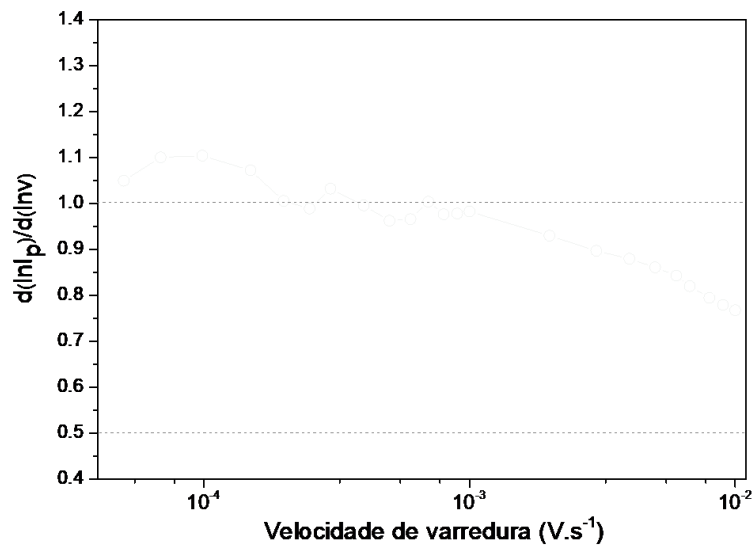


Figura 38. Curva dos valores obtidos pela derivada da curva da Figura 37.c versus a velocidade de varredura para o CuHCF.

Para a determinação do I_p foram utilizados os picos de maior intensidade nas curvas dos voltamogramas; e com base na Figura 38 - obtida pela derivada da curva da Figura 37.c, pode-se notar que os valores do coeficiente angular são tipicamente próximos a 1 em velocidades mais lentas; mas a partir de $1 \times 10^{-3} \text{ V.s}^{-1}$, eles tendem a diminuir se aproximando de 0,5. Deste modo, há evidências de que os eventos redox observados não são limitados por difusão. Um coeficiente predominantemente próximo a 1 sugere assim eventos de adsorção, ou recobrimento, da superfície do eletrodo; efeito este normalmente denominado de capacitivo. Estes resultados sugerem assim que a difusão de prótons no interior da estrutura não é uma etapa limitante na ocorrência dos eventos. Apenas em velocidades mais elevadas ($\sim 10^{-2} \text{ V.s}^{-1}$), espera-se a formação de um acúmulo íons (gradiente de concentração) na superfície do material ativo, levando a uma camada de difusão e uma maior dependência por $v^{1/2}$. Neste caso, a difusão dos íons no interior da estrutura se torna mais relevante. Por outro lado, em baixas velocidades de varredura a rápida difusão dos íons no interior do sólido evita o acúmulo de íons, ou a formação de gradiente de concentração na superfície do material ativo. Nessa situação, a corrente de pico se torna mais dependente da área, ou superfície de cobertura, do material ativo, levando a uma maior dependência em função de v ($b \sim 1$). A variação do coeficiente angular observada na Figura 39 sugere a ocorrência de um efeito misto, onde a corrente de pico é dependente de ambos os efeitos de contribuição difusional ($I_p \propto v^{1/2}$) e capacitiva ($I_p \propto v$). De maneira a

quantificar estas contribuições, a corrente de pico total pode ser descrita como a soma das correntes originadas de cada efeito, capacitivo e difusional, sendo assim:

$$I_p^T = I_p^C + I_p^D \quad \text{Equação 4}$$

Como estas correntes de pico são proporcionais a velocidade de varredura e a raiz da velocidade, pode-se então representar:

$$I_p^C \propto v \quad \text{Equação 5}$$

$$I_p^D \propto v^{1/2} \quad \text{Equação 6}$$

A relação de proporcionalidade pode ser substituída por uma constante, sendo K_D e K_C relacionados, respectivamente, aos termos difusional e capacitivo.

$$I_p^C = K_C \cdot v \quad \text{Equação 7}$$

$$I_p^D = K_D \cdot v^{1/2} \quad \text{Equação 8}$$

Deste modo, a corrente de pico total pode ser representada por:

$$I_p^T = I_p^C + I_p^D \quad \Rightarrow \quad I_p^T = K_C \cdot v + K_D \cdot v^{1/2} \quad \text{Equação 9}$$

Dividindo-se a Equação 9 por v , obtém-se:

$$\frac{I_p}{v} = K_C + K_D \left(\frac{1}{v^{1/2}} \right) \quad \text{Equação 10}$$

A Equação 10 é assim uma Equação linear, onde um gráfico de I_p^T/v vs. $1/v^{1/2}$ permite obter ambos K_C e K_D a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente. A Figura 39 mostra o gráfico construído que permite identificar ao menos duas regiões distintas (I e II), uma aproximadamente em velocidade mais altas ($10 \geq v^{-1/2} \leq 20$) e outra em velocidades mais baixas ($30 \geq v^{-1/2} \leq 70$). A Tabela 3 mostra os valores das constantes difusional e capacitiva obtidas a partir da Figura 39, para as duas regiões identificadas.

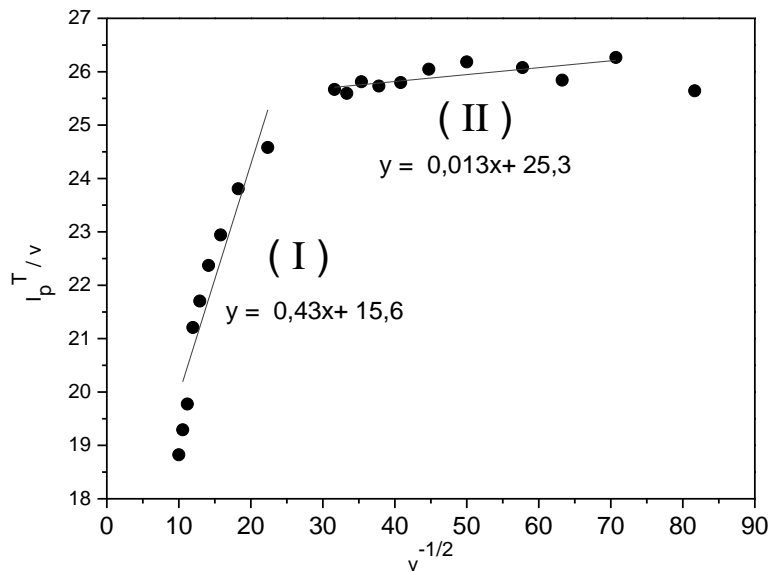


Figura 39. Curva dos valores da razão entre corrente e velocidade de varredura versus o inverso da raiz quadrada da velocidade de varredura para o CuHCF.

Os valores obtidos permitem confirmar que os processos observados nos voltamogramas são fundamentalmente baseados em fenômenos dependentes principalmente da área superficial do material ativo, uma vez que o termo capacitivo predomina. Observa-se ainda que em altas velocidades de varredura (região I) o termo difusional é superior ao observado na região II, conforme havia sido sugerido pela Figura 39. Estes resultados indicam assim que a difusão de íons no interior do material ativo não é o efeito limitante na ocorrência das reações redox observadas, sendo ele mais significativo apenas em altas velocidade de varredura, o que equivale a elevadas taxas de carga/descarga. Uma maior eficiência energética do dispositivo, de modo a obter maiores velocidades de carga/descarga, depende assim da obtenção de materiais e eletrodos de elevada área superficial.

Tabela 3. Valores de K_D e K_C , conforme Equação 10, para os materiais de CuHCF em solução de H_2SO_4 4 mol.L⁻¹.

Região	K_C [A.s/V]	K_D [A.(s/V) ^{1/2}]
I	15,6	0,43
II	25,3	0,013

IV. 2. 2. 2. Voltametria Cíclica - Estudo do VOHCF em H_2SO_4 6 mol.L⁻¹

Para a avaliação da cinética de inserção do material VOHCF foi utilizada a técnica de VC. As análises foram realizadas em H_2SO_4 6 mol.L⁻¹, em uma faixa de potencial de 0,0 a 1,25 V, com velocidades de varredura variando entre 0,05 e 20 mV.s⁻¹.

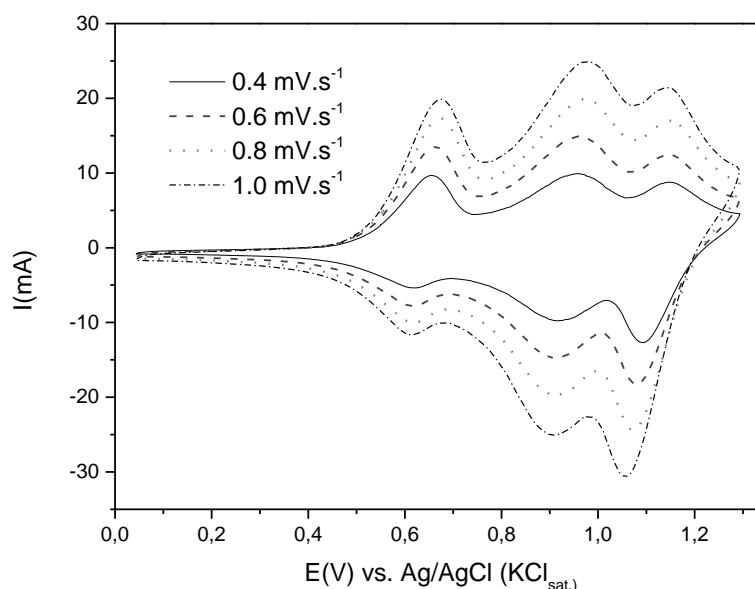


Figura 40. Voltamogramas para o VOHCF em solução de 6 mol.L⁻¹ de H_2SO_4 para velocidades de varredura entre 0,4 e 1 mV.s⁻¹.

Assim como nas figuras que apresentavam a capacidade diferencial, aparecem na Figura 40 picos referentes a processos redox ocorridos no material. Sendo estes localizados em torno de 0,65; 0,9 e 1,1 V. De acordo com Shaojun e Fengbin⁵⁸ estes picos podem ser associados, respectivamente, aos seguintes eventos de oxi-redução: $[\text{V}^{4+}\text{O}_2\text{H}]^+ \leftrightarrow [\text{V}^{5+}\text{O}_2] + \text{e}^- + \text{H}^+$; $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$; $\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{V}^{4+}\text{O}]^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$.

As Figuras 41.a e 41.b mostram as curvas da corrente de pico (o pico de maior intensidade) em relação a v e $v^{1/2}$, respectivamente. Percebe-se um comportamento muito semelhante ao observado para o CuHCF, com um maior desvio na linearidade na Figura 41b, e maior linearidade na Figura 41a. O mesmo gráfico baseado na Equação 3 foi construído para o VOHCF, resultando na Figura 41c, com $\ln I_p$ vs. $\ln v$.

A primeira derivada dessa Figura 41.c, foi obtida e é mostrada na Figura 42, onde se observa que os valores do coeficiente angular são tipicamente próximos a 1 em velocidades mais lentas; mas a partir de $1 \times 10^{-3} \text{ V.s}^{-1}$, eles tendem a diminuir se aproximando de 0,5. O mesmo comportamento observado para o CuHCF. Deste modo, este material também demonstra que os eventos redox observados não são limitados por difusão. Um coeficiente predominantemente próximo a 1 sugere assim eventos de adsorção, ou recobrimento, da superfície do eletrodo, indicando que a difusão de prótons no interior da estrutura não é uma etapa limitante na ocorrência dos eventos.

O efeito misto de contribuições difusionais e capacitivas foi também quantificado a partir do tratamento utilizado anteriormente para o CuHCF. A Figura 44 mostra o gráfico de I_p/v vs. $v^{-1/2}$, que mostra também a ocorrência de duas regiões distintas (I e II), uma aproximadamente em velocidades mais altas ($10 \geq v^{-1/2} \leq 30$) e outra em velocidades mais baixas ($30 \geq v^{-1/2} \leq 90$). A Tabela 4 mostra os valores das constantes difusional e capacitiva obtidas a partir da Figura 44, para as duas regiões identificadas.

Os valores obtidos permitem confirmar também que os processos redox observados são dependentes principalmente da área superficial do material ativo, uma vez que o termo capacitivo predomina. Neste caso se observa também que em altas velocidades de varredura (região I) o termo difusional é superior ao observado na região II. De modo geral, ambos os materiais apresentam o mesmo comportamento frente a inserção de prótons, onde a difusão de íons no interior do material ativo não é o efeito limitante na ocorrência das reações redox observadas, sendo principalmente dependentes da área superficial dos materiais e eletrodos.

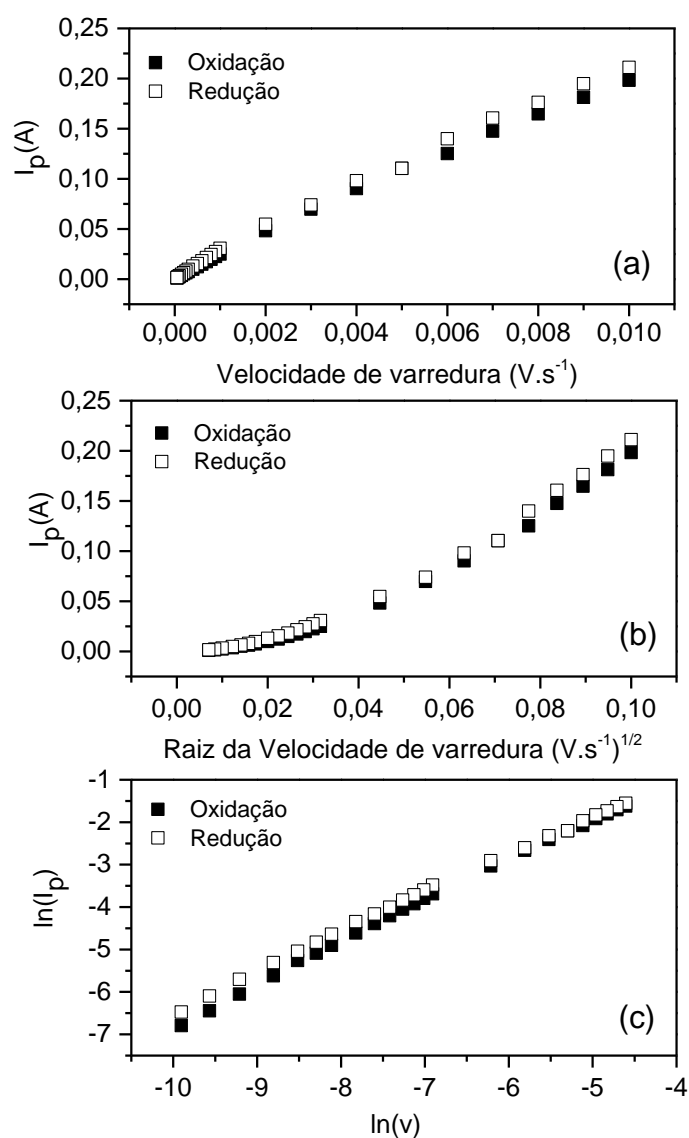


Figura 41. Curva da corrente de pico versus a) a velocidade de varredura, b) a raiz da velocidade de varredura. c) Curva do logaritmo da corrente no pico versus o logaritmo da velocidade de varredura, para os voltamogramas obtidos para o CuHCF.

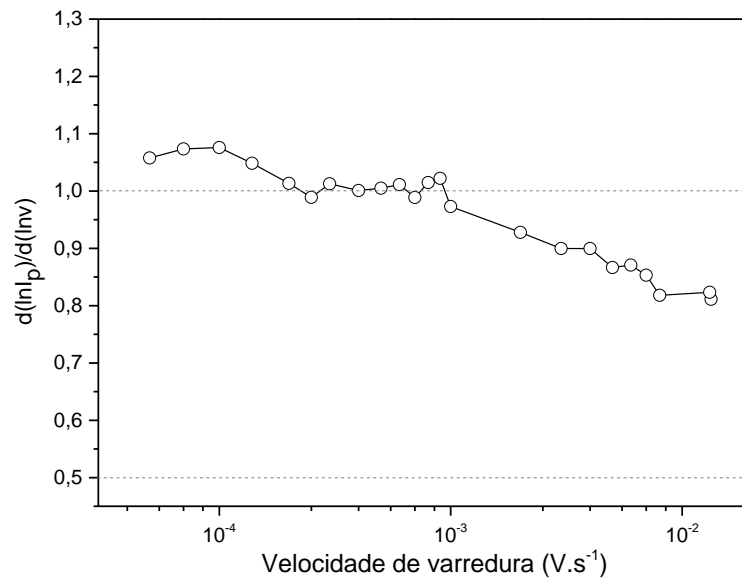


Figura 42. Curva dos valores obtidos pela derivada da curva da Figura 41.c versus a velocidade de varredura para o VOHCF.

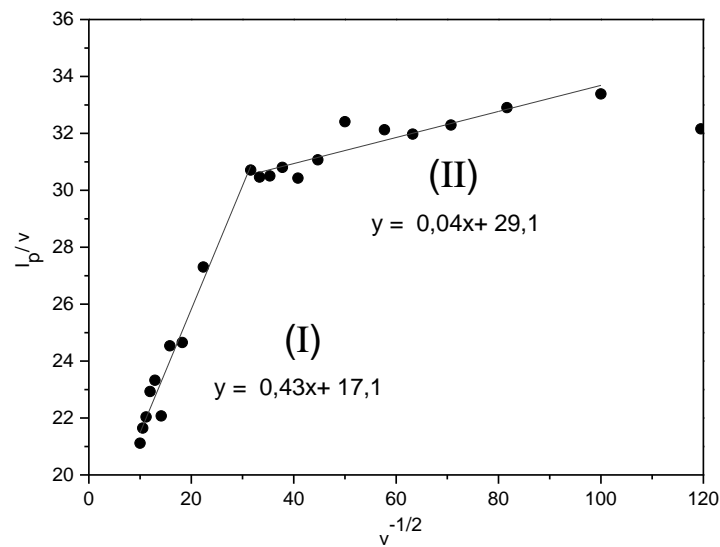


Figura 43. Curva dos valores da razão entre corrente e velocidade de varredura versus o inverso da raiz quadrada da velocidade de varredura para o VOHCF.

Tabela 4. Valores de K_D e K_C , conforme Equação 10, para os materiais de VOHCF em solução de H_2SO_4 6 mol.L⁻¹.

Região	K_C [A.s/V]	K_D [A.(s/V)^{1/2}]
I	17,1	0,43
II	29,1	0,04

IV. 2. 3. Resultados obtidos por Titulação Galvanostática Intermitente (GITT)

IV. 2. 3. 1. GITT - materiais de CuHCF em H_2SO_4 4 mol.L⁻¹ e de VOHCF em 6 mol.L⁻¹

Um estudo cinético de inserção iônica, complementar ao realizado pela VC, foi realizado por meio da técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT). Além de contribuir para um maior entendimento em relação às consequências geradas pelos aspectos estruturais e eletrônicos desse material nas reações de inserção iônica.

Essa técnica foi realizada em uma faixa de potencial de -0,2 a 1,1 V para os materiais de CuHCF e de 0,0 a 1,1 V para os materiais de VOHCF. A aplicação de pulsos de corrente foi de 1,00 mA em um período (tpulso) de 180 s (para materiais de CuHCF) e 360s (para materiais de VOHCF). O tempo de relaxação (trelax) foi de 1 h para os dois compostos. A estimativa do tpulso ideal foi realizada por meio das massas de material ativo dos eletrodos de trabalho utilizados. Com o intuito de que o sistema entrasse em um regime de estabilidade, foram realizados 3 ciclos consecutivos de carga/descarga antes da realização da GITT. De modo que, ao final dos ciclos, o sistema foi mantido em um estado em que o material permanece sem íons inseridos em sua estrutura - estado carregado.

As curvas de titulação obtida para os materiais CuHCF e VOHCF são mostradas nas Figuras 44 e 45, respectivamente. Nessas curvas, a região inferior representa os períodos de polarização, onde ocorre uma queda de potencial. Em seguida ocorre o período de relaxação, onde há uma elevação e estabilização do potencial em circuito aberto, sem aplicação de corrente. Uma curva denominada de potencial termodinâmico (potencial no estado de equilíbrio) é

constituída pelos valores de potencial final após a relaxação, sendo que nesse momento há um equilíbrio entre o sistema e os íons homogeneamente distribuídos na estrutura do composto. Nesse período não há a formação de gradientes de concentração no interior da estrutura.^{51; 63}

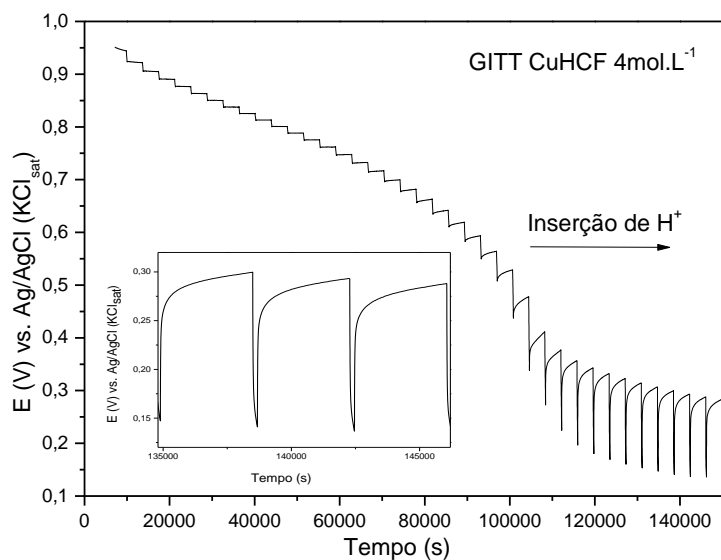


Figura 44. Curva de GITT obtida pela inserção de H⁺ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol.L⁻¹ de H₂SO₄.

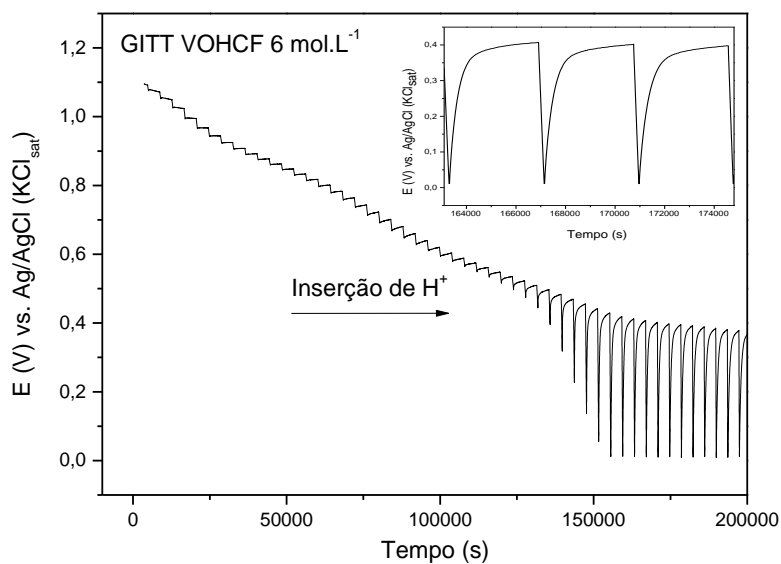


Figura 45. Curva de GITT obtida pela inserção de H⁺ no eletrodo de VOHCF em solução 6 mol.L⁻¹ de H₂SO₄.

Com o intuito de se determinar parâmetros difusionais para os materiais, e construir as curvas de potencial termodinâmico, as curvas de GITT, ao invés de serem expressas em função do tempo, foram expressas em função da quantidade de íons inseridos na estrutura do material (x). Os valores desse parâmetro x foram obtidos a partir da Equação 11.

$$x = \frac{I\tau M}{zmF} \quad \text{Equação 11}$$

Na Equação 11, I corresponde a corrente aplicada (Ampère), τ ao tempo total de aplicação da corrente (segundos), M a massa molar do material ativo (gramas por mol), m a massa de material ativo depositada no eletrodo (gramas), z a carga do íon inserido e F a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

As Figuras 46.d e 47.d apresentam, respectivamente, a curva de potencial termodinâmico em relação a quantidade de íons inseridos na estrutura dos materiais, CuHCF e VOHCF.

Na Figura 46.d, de 1 a 0,4V a curva decai uniformemente, mas a partir de 0,4V, ou seja, em x maior que 0,6 começa a aparecer um patamar, que corresponde a um processo relevante de inserção iônica H^+ . Enquanto a Figura 47.d apresenta uma reta decrescente de 1 a 0,4V, não exibindo presença de patamar.

Os parâmetros difusionais, como o coeficiente de difusão química ($\tilde{D}/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), coeficiente de autodifusão ou componente de difusividade ($D/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) e o fator termodinâmico de intensificação, ($\phi/\text{adimensional}$); foram calculados a partir de métodos descritos por Weppner e Huggins^{51; 52}.

O coeficiente de difusão química (\tilde{D}), se correlaciona ao transporte de íons sob um gradiente de concentração, e é o coeficiente expresso na primeira lei de Fick. Considerando uma difusão unidimensional, a concentração (C) de íons que se difundem é função da posição (l) no interior do sólido, ou seja, a distância percorrida por essas espécies, e do tempo (t) de difusão. Dessa forma, $C = f(l, t)$. O fluxo de espécies é diretamente proporcional a existência desse gradiente de concentração ($\partial C/\partial l$). Essa relação de proporcionalidade é dada pelo coeficiente de difusão química. Conforme a primeira lei de Fick (Equação 12), uma espécie que

apresenta um coeficiente de difusão química (\tilde{D}), e que se encontra sob um gradiente de concentração ($\partial C/\partial l$), estará submetida a um fluxo (J), no sentido contrário ao gradiente de concentração (sinal negativo).

$$J = -\tilde{D} \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right) \quad \text{Equação 12}$$

Conforme trabalho de Weppner e Huggins, os experimentos de GITT podem ser usados para o cálculo do coeficiente de difusão químico. A Equação 13 mostra a Equação utilizada para o cálculo desse coeficiente para cada passo de polarização e relaxação. O parâmetro τ corresponde ao tempo de aplicação da corrente (segundos), m a massa de material ativo depositada no eletrodo (gramas), V_M ao volume molar ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), M a massa molar do material ativo ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e S a área superficial de material ativo (cm^2). Enquanto os parâmetros ΔE_S e ΔE_T correspondem, respectivamente, às variações de potencial durante o período de relaxação e de aplicação da corrente. Para o cálculo de V_M e S foram utilizados os dados obtidos por análise de adsorção de nitrogênio com pontos múltiplos na região de formação da multicamada (*multi-point BET* – Brunauer, Emmet, Teller) ^{50; 64} e picnometria de hélio, para medida da densidade do material. A densidade de ambos os materiais foi de $3,41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. A análise pelo método BET indicou uma área superficial de $690.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o composto CuHCF e de $29.660 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o composto VOHCF.

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{mV_M}{MS} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_S}{\Delta E_T} \right)^2 \quad \text{Equação 13}$$

As Figuras 46.a e 47.b apresentam as curvas de coeficiente de difusão químico versus o número de íons inseridos na estrutura, x .

Na Figura 46.a, durante o início da inserção de íons H^+ no material de CuHCF a curva encontra-se aproximadamente uniforme, com valores de \tilde{D} em torno de $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Com a inserção de maiores quantidades desse íon, a partir de $x \sim 0,55$ observa-se um decréscimo, com valores de \tilde{D} até $10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Por outro lado, a Figura 47.a apresenta uma curva de coeficiente de difusão para os materiais de VOHCF com um suave decréscimo no início da inserção de íons H^+ , e com a inserção de íons, até $x \sim 1,25$ observa-se que a curva decresce de forma mais proeminente em várias ordens de grandeza. Os valores de \tilde{D} apresentados no gráfico variam de

10^{-17} a 10^{-12} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Esses valores são consideravelmente inferiores aos valores de \tilde{D} já reportados na literatura para materiais análogos ao Azul da Prússia. Em relação ao CuHCF, considerando a difusão dos íons K^+ ,⁶⁵ os valores determinados por Siperko et. al.^{66; 67} e Engel⁶⁸ são da ordem de 10^{-9} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Ao se analisar os valores de \tilde{D} para os dois materiais aqui estudados, pode-se considerar que o valor médio determinado foi da ordem de 10^{-15} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para o CuHCF, e de 10^{-12} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para o composto de VOHCF. O composto VOHCF apresenta assim coeficientes de difusão de prótons, 1000 vezes maiores que os determinados para o CuHCF.

Além disso, observa-se em ambas as curvas, ao longo do processo de inserção iônica, uma diminuição contínua nos valores de \tilde{D} para ambos os materiais. Conforme ocorre a inserção iônica na estrutura do composto, torna-se mais difícil a difusão dos íons, o que corresponde a este decréscimo da curva. Tal fato é decorrente do aumento das interações eletrostáticas na rede cristalina do material e da redução da quantidade de sítios disponíveis para os íons se difundirem. Esse comportamento é usual no caso de baterias de inserção iônica.⁶⁹

Outro parâmetro calculado foi o coeficiente de autodifusão (D), que está relacionado ao movimento iônico aleatório na ausência de um gradiente de concentração; que dessa forma, reflete a mobilidade iônica na estrutura química do composto. Esse fator D sofre relevante influência dos parâmetros da estrutura do composto, da quantidade de sítios disponíveis para ocupação e da interação dos íons com a estrutura do material. Os coeficientes de autodifusão e o de difusão química podem ser relacionados por meio da Equação 14.

$$\tilde{D} = D\phi \quad \text{Equação 14}$$

Na expressão ϕ é denominado fator termodinâmico de intensificação ou fator de Wagner.⁷⁰ Tal parâmetro decorre da interação entre o fluxo de elétrons e íons, sob um gradiente de concentração. O fator de Wagner, em muitos casos, pode intensificar a densidade do fluxo iônico suplantando o valor esperado ao basear-se no gradiente de concentração; por meio do fluxo eletrônico. Esta condição reflete a presença de um campo elétrico interno gerado por um fluxo de espécies, com diferentes velocidades, cargas e direções, através da estrutura do composto. O campo elétrico gerado, por conseguinte, aumenta a velocidade das espécies mais lentas e reduz a das espécies mais rápidas, a fim de preservar a eletro-neutralidade do sistema. O fator termodinâmico de intensificação pode ser dado pela Equação 15:

$$\phi = \frac{xF}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} \quad \text{Equação 15}$$

Sendo x a estequiometria (grau de intercalação), F a constante de Faraday (96485 A.s.mol⁻¹), R a constante dos gases (8,3145 J.K⁻¹.mol⁻¹), T a temperatura do sistema (Kelvin) e $\partial E/\partial x$ a inclinação local da curva de potencial termodinâmico. O uso da Equação 15, combinada as curvas de potencial termodinâmico (Figuras 46.d e 47.d), além da Equação 14, permitem o cálculo de ambos os parâmetros D e ϕ para cada material estudado.

Valores de ϕ superiores a 1 indicam uma intensificação do movimento iônico oriunda da rápida movimentação eletrônica. Contudo, valores abaixo de 1 indicam uma reduzida mobilidade eletrônica, o que conseqüentemente diminui a movimentação iônica, assim, ocorre um desequilíbrio de cargas na estrutura do material. Como os materiais tipicamente usado sem reações de eletroinserção são semicondutores, com mobilidade e concentração eletrônicas adequadas, os valores do fator termodinâmico são usualmente superiores a 1.

A Figura 46.c, referente ao material de CuHCF, apresenta valores de ϕ entre 0 e 50. Na região de $x \sim 0,6$ ocorre uma diminuição mais proeminente do potencial, de acordo com a curva de potencial termodinâmico, desencadeando um aumento considerável desse fator. Enquanto, a Figura 47.c, referente ao material VOHCF, apresenta valores de ϕ entre 0 e 18. Este aumento dos valores de ϕ maiores que 1 indicam que conforme os íons estão sendo inseridos no material o transporte eletrônico que ocorre de maneira concomitante leva a uma intensificação do transporte iônico. Os valores de ϕ observados para os materiais apresentam ordem de grandeza de 10 na faixa estequiométrica analisada. Este valor, oriundo das propriedades elétricas do composto, não é tão relevante, intensificando, assim, o parâmetro de autodifusão em apenas uma ordem de grandeza.

Os reduzidos valores de ϕ podem ser associados a condutividade eletrônica e a concentração de íons e elétrons no material estudado, de acordo com a Equação 16, dependente da mobilidade iônica (p_i) e das concentrações iônica (c_i) e eletrônica (c_e).

$$\phi = t_e \left(1 + p_i^2 \frac{c_i}{c_e} \right) \quad \text{Equação 16}$$

Com fundamento na expressão acima, pode-se deduzir que, quando na estrutura química de um material, a c_i é preponderante a c_e , ou seja, há uma baixa concentração eletrônica e alta concentração de íons, como resultado, altos valores de ϕ serão alcançados. Todavia, idealmente, a razão entre c_i e c_e deve ser próxima de 1, uma vez que a operação do material depende de ambos os efeitos de transporte (íons e elétrons). Outro fato que pode levar a baixos valores de ϕ é o número de transporte dos elétrons (t_e). A estrutura do tipo Azul da Prússia possui características que levam a alta mobilidade iônica em comparação a mobilidade de elétrons (possuem baixa condutividade eletrônica).³¹ Como $t_e + t_i = 1$, o número de transporte deve ser baixo e, de acordo com a Equação 16, resulta em baixos valores de ϕ .

Uma outra maneira de se representar o fator termodinâmico de intensificação, na qual engloba a dependência deste com fatores cinéticos é dada pela Equação 17.⁵² Constituída por parâmetros termodinâmicos, como a estequiometria (x) e o coeficiente de atividade (a) e parâmetros cinéticos, como o número de transporte (t) e as mobilidade iônica e eletrônica (z).

$$\phi = (1-t_i) \frac{\partial \ln a_i x}{\partial \ln c_i x} - \sum_{i \neq j} t_j \frac{z_i}{z_j} \frac{\partial \ln a_i x}{\partial c_i x} \quad \text{Equação 17}$$

Por meio da Equação de Nernst, dada pela Equação 18, pode-se inferir que a atividade no composto analisado está associada à estequiometria do mesmo, além do potencial ser diretamente proporcional ao logaritmo de a_i . Correlacionando esta expressão com a Equação 16, uma reduzida mudança na concentração iônica juntamente com uma elevada modificação potencial, suscita em elevados valores de ϕ .

Segue abaixo a Equação de Nernst:

$$E = E^o - \frac{RT}{ZF} \ln a_i \quad \text{Equação 18}$$

O coeficiente de autodifusão, D , foi calculado pela Equação 14 e é expresso em função de x . As Figuras 46.b e 47.b mostram os valores obtidos para os materiais CuHCF e VOHCF.

Na curva da Figura 46.b, D decresce continuamente de 10^{-14} para valores em torno de $10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ com a inserção iônica. A partir de $x \sim 0,6$ a curva se mantém aproximadamente constante. Já a curva da Figura 47.b apresenta-se de forma monotônica decrescente. Seu

comportamento assemelha-se ao da curva do coeficiente de difusão relativo ao VOHCF, além dos valores de D se encontrarem entre 10^{-17} e 10^{-12} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Assim como no caso do coeficiente de difusão, esta diminuição observada nos valores de D é oriunda da dificuldade de difusão dos íons na rede no material ao longo da inserção iônica.

Ao considerar que o íon de inserção sofre interações químicas e eletrostáticas na estrutura do composto, o coeficiente de autodifusão pode ser analisado por meio da relação de Einstein-Smoluchowski, Equação 19.⁷¹ Na qual o fator p corresponde a mobilidade iônica das espécies, K_b a constante de Boltzmann e T a temperatura.

$$D = pK_bT \quad \text{Equação 19}$$

Já a mobilidade iônica é um parâmetro energeticamente ativado e pode ser descrito pela Equação de Arrhenius, Equação 20.⁷² Deste modo, interações entre as moléculas de água de hidratação, presentes nos interstícios da estrutura química do material, e os íons que estão sendo inseridos na estrutura podem ocasionar alterações dessa energia de ativação, modificando assim a difusividade nos materiais.

$$p = p_0 e^{-E_a/K_bT} \quad \text{Equação 20}$$

A partir das Figuras 46.b e 47.b, percebe-se que os valores de difusividade médios do CuHCF são da ordem de 10^{-16} , e do VOHCF de 10^{-14} , cerca de 100 vezes maior. Este fato pode estar relacionado as características estruturais locais destes materiais. Ambos possuem a mesma estrutura cristalina, mas diferem na sua estrutura local. No CuHCF, os metais Cu e Fe estão em coordenação octaédrica; ambos ligados aos grupos CN, ou moléculas de água (em sítios contendo vacâncias de grupos $\text{Fe}(\text{CN})_6$). Já no composto VOHCF, o Fe mantém essa mesma coordenação octaédrica a grupos CN, mas o vanadila ($\text{V}=\text{O}$) possui uma ligação com oxigênio inexistente no caso do cobre, e que altera a coordenação local destes átomos. O ambiente químico dos sítios de inserção e difusão é assim significativamente diferente em ambos os materiais. Espera-se assim uma alteração no número de moléculas de água de coordenação, e na interação destas com os íons inseridos e em difusão ao longo da estrutura. Uma vez que o composto VOHCF apresenta valores superiores de difusividade, acreditamos que este material apresente valores inferiores de energia de ativação para o processo de difusão de prótons ao longo da estrutura cristalina.

Em relação ao parâmetro difusividade, este pode ser analisado por meio da Equação 21 – a Equação de Stokes-Einstein. Sendo, T a temperatura, K_b a constante de Boltzmann, r_s raio de Stokes e η a viscosidade do meio.^{72,73}

$$D = \frac{TK_b}{6\pi\eta r_s} \quad \text{Equação 21}$$

A partir da expressão de Stokes-Einstein, considerando que todos os parâmetros envolvidos são constantes para os materiais analisados, a viscosidade é o único distinto para cada um. Sendo assim, pode-se inferir que essa diferença na difusividade em duas ordens de grandeza é decorrente de uma diferença entre os valores de η para os HCF's estudados no presente trabalho. O VOHCF deve apresentar um menor valor de viscosidade para transporte de prótons frente ao material de CuHCF. Essa viscosidade representa assim as forças de interação dos íons com o meio, ou seja, com a estrutura do material durante o transporte iônico.

A partir destes estudos fica evidente que os mecanismos de transporte de prótons nestes materiais são extremamente dependentes da interação destes íons com as moléculas de água de coordenação, ou simplesmente adsorvidas, no interior da estrutura. Sendo assim, as barreiras energéticas para difusão devem envolver formação e quebra de interações de hidrogênio. Além disso, surgem outras questões a respeito da espécie difundida na estrutura. O íon inserido no retículo e que se difunde ao longo das reações é na realidade um próton H^+ ou um íon hidrônio H_3O^+ . De modo a buscar algumas evidências que possam suportar uma análise e discussão mais detalhada, foram planejados experimentos adicionais envolvendo o uso de um eletrólito preparado com ácido sulfúrico deuterado (D_2SO_4) em água deuterada (D_2O). O uso de deutério ao invés de hidrogênio deve permitir modificar as forças da ligação de hidrogênio e avaliar seus efeitos, bem como a ocorrência de efeitos isotópicos. Ainda, sendo o processo de difusão um evento energeticamente ativado, que pode ser descrito pela Equação empírica de Arrhenius, o cálculo da energia de ativação pode ser realizado determinando-se os coeficientes de difusão em diferentes temperaturas. Estes experimentos são apresentados a seguir.

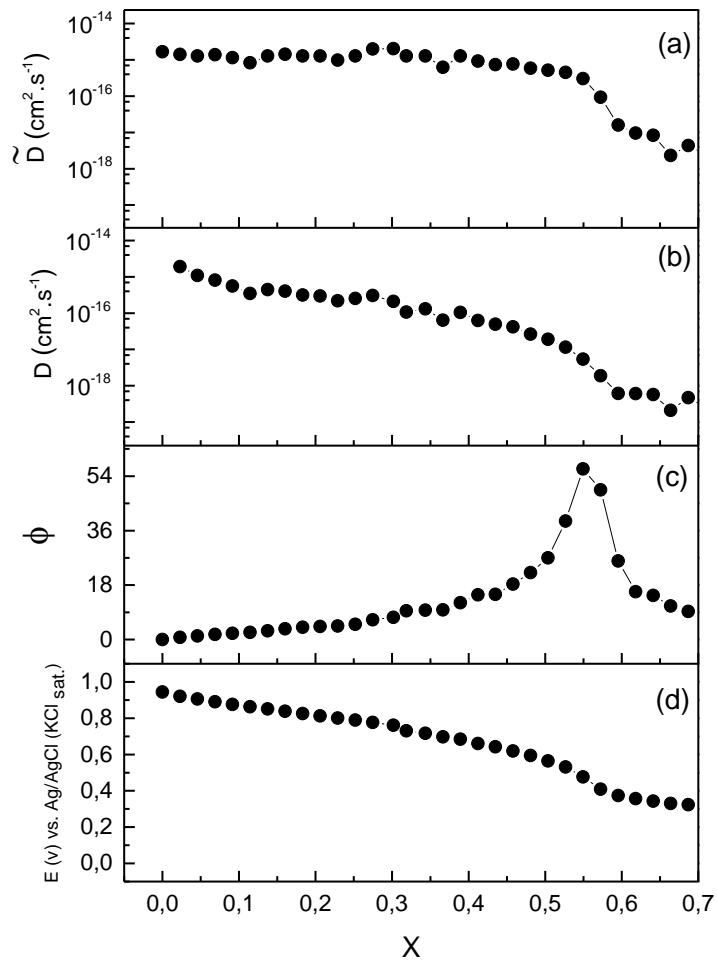


Figura 46. a) Coeficiente de difusão química (\tilde{D}), b) Coeficiente de autodifusão, c) Fator termodinâmico (Φ) e d) Curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons H^+ no eletrodo de $CuHCF$, em solução de H_2SO_4 4 mol.L^{-1} .

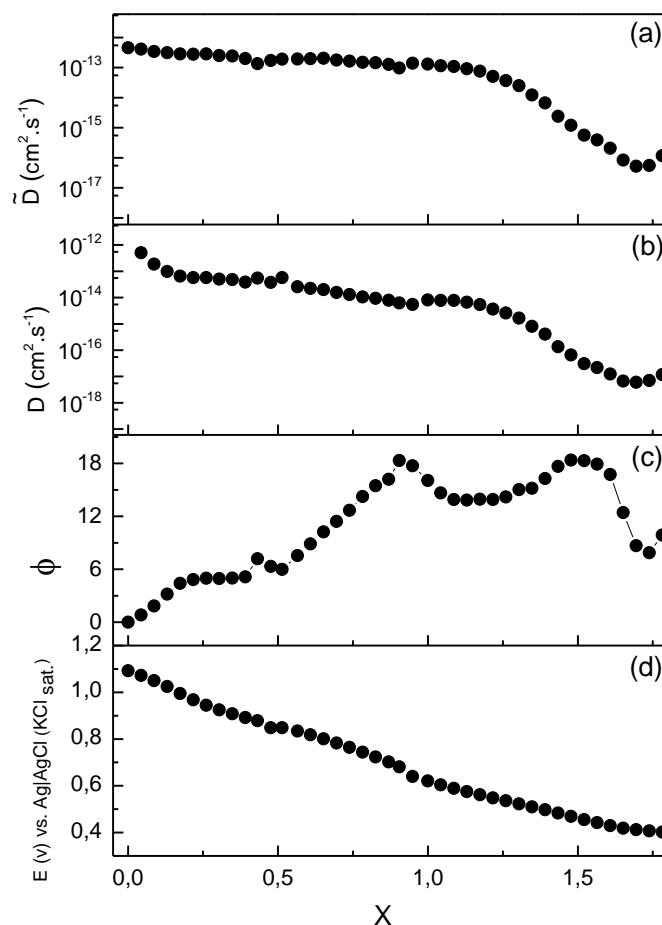


Figura 47. Coeficiente de difusão química (\tilde{D}), b. Coeficiente de autodifusão, c. Fator termodinâmico (Φ) e d. Curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons H^+ no eletrodo de VOHCF.

IV. 2. 3. 2. GITT - Estudo comparativo do CuHCF em D_2SO_4 e H_2SO_4 4 mol.L⁻¹

Um estudo complementar foi desenvolvido com o material de CuHCF, com o intuito de buscar novas evidências que possam contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos de inserção e difusão de prótons nesta classe de materiais. Foram feitas comparações entre os parâmetros difusionais obtidos pela GITT do material CuHCF em solução de H_2SO_4 e D_2SO_4 4 mol.L⁻¹. Estes testes eletroquímicos foram realizados sob as mesmas condições que os testes realizados com o material de CuHCF em H_2SO_4 em solução 4 mol.L⁻¹, exceto pelo fato de ter sido utilizado como eletrólito uma solução de D_2SO_4 4 mol.L⁻¹.

A curva de titulação obtida para os materiais de CuHCF em 4 mol.L^{-1} de D_2SO_4 é apresentada na Figura 48. Nesta curva, analogamente à curva de CuHCF em 4 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , a região inferior representa os períodos de polarização, onde ocorre uma queda de potencial. Seguido de períodos de relaxação, no qual o potencial se eleva e se estabiliza, sem aplicação de corrente. Como esperado, o perfil obtido é muito similar ao obtido em H_2SO_4 , uma vez que não se espera alterações significativas no potencial de célula pelo uso de D^+ .

A curva de potencial termodinâmico em relação a quantidade de íons inseridos na estrutura do material é mostrada na Figura 49.d, juntamente com a mesma curva obtida em H_2SO_4 . Percebe-se muita similaridade entre elas, principalmente o fato de apresentarem a mesma estequiometria de íons inseridos (logicamente a mesma capacidade energética) dentro da faixa de potencial utilizado. A principal diferença observada está na ligeira queda de potencial que se inicia acima de $0,5 \text{ V}$ em H_2SO_4 , mas que ocorre logo acima de $0,3 \text{ V}$ em D_2SO_4 . Sabe-se que em processos eletroquímicos no estado sólido o potencial de eletrodo é dependente tanto de uma contribuição iônica (associada a concentração de íons inseridos no material), mas principalmente da contribuição eletrônica, associada a posição do nível de Fermi e da estrutura de bandas do material. Quedas mais abruptas de potencial (como na curva em H_2SO_4 , $0,5$ a $0,6 \text{ V}$ ocorrem quando o nível de Fermi se encontra em regiões com baixa densidade de estados ocupados. A curva em D_2SO_4 mostra uma queda mais gradual ($0,3 - 0,6$) V , o que sugere que a estrutura de bandas nessa situação é ligeiramente diferente, com novos estados eletrônicos ocupados no entorno do nível de Fermi e/ou a ocorrência de uma ligeira separação das bandas associadas aos estados eletrônicos dos metais de transição. Essa separação usualmente ocorre quando as ligações envolvidas passam a apresentar um maior caráter iônico. Tal efeito pode ser esperado, uma vez que interações de hidrogênio envolvendo D_3O^+ são mais fortes e assim podem provocar efeito indutivo mais significativo na estrutura em comparação do H_3O^+ .

As Figuras 49.a e 49.b mostram a comparação dos valores de coeficiente de difusão químico e difusividade obtidos para ambos os eletrólitos. O perfil de ambos os parâmetros segue a mesma tendência observada para a curva de potencial. Possuem os mesmos valores no início do processo de descarga, alterando-se na região intermediária em função das alterações na queda de potencial e possivelmente nas forças de interação na estrutura. Este efeito se deve

ainda a contribuição do fator de intensificação que se modifica em função do perfil da curva de potencial. Quedas (ou incrementos) de potencial mais abruptas levam a aumentos mais significativos no fator de intensificação.

A comparação destes dois experimentos permite a avaliar aspectos importantes acerca dos mecanismos de transporte dos íons nestes materiais. As etapas de carga/descarga observadas nos materiais estudados se dão por transferência redox na estrutura, e de modo concomitante, a desinserção/inserção iônica; neste caso de prótons. O processo de difusão de prótons, em solução ou em sólidos, pode ocorrer por dois diferentes mecanismos. Em solução, uma extensa rede composta por ligações de hidrogênio envolve a movimentação de prótons. Este processo segue o bastante conhecido mecanismo de Grotthuss, denominado também de transferência prototrópica⁷⁴. Este fenômeno consiste na doação de um próton de um íon hidrônio para uma molécula de água vizinha, por meio de um rearranjo molecular local, em sua maioria rotação e quebra e formação de ligações de hidrogênio⁷⁵; que por sua vez torna-se também um íon hidrônio até que doe seu próton para outra molécula de água presente na vizinhança. O movimento do próton ocorre sem que haja movimentação das moléculas de água. Diferentemente desse modelo, existe também o denominado mecanismo veicular. No qual o próton não migra como o íon H^+ , mas sim como H_3O^+ ou como o NH_4^+ , ligado assim por uma espécie denominada veículo (H_2O ou NH_3).^{76:77} Ambos os efeitos tem sido observados em diferentes processos de difusão no estado sólido. O estudo de efeito isotópico no processo de difusão de prótons (H^+) e dêuterons (D^+) tem sido realizado por muitos autores. Em particular, Fridman⁷⁸ discute que o transporte de massa translacional é proporcional a raiz quadrada da razão das massas das espécies envolvidas:

$$\frac{D(m_1)}{D(m_2)} = \sqrt{m_2/m_1} \quad \text{ou} \quad \frac{D(H^+)}{D(D^+)} = \sqrt{m_D/m_H} \quad \text{ou} \quad \frac{D(H_3O^+)}{D(D_3O^+)} = \sqrt{m_{D_3O^+}/m_{H_3O^+}} \quad \text{Equação 22}$$

$$\text{Sendo que } \sqrt{m_D/m_H} \approx 1,4 \quad \text{e} \quad \sqrt{m_{D_3O^+}/m_{H_3O^+}} \approx 1,06$$

Diversos estudos têm confirmado este efeito isotópico e demonstrado que a razão entre os coeficientes de autodifusão atinge valores próximos de 1,6 quando o mecanismo de transporte de prótons se dá por Grotthuss; e não se observa alterações quando ocorre por mecanismo veicular.⁷⁸ Deste modo, quando analisamos a Figura 49.b, e especificamente a

Figura inserida que mostra com maior detalhe os valores de difusividade na região inicial, fica evidente que não há variações significativas nos valores deste coeficiente, quando se compara ambos os experimentos (H_2SO_4 e D_2SO_4). Este fato sugere que um mecanismo de transporte veicular possa estar atuando no sistema estudado. Diferente de outros materiais, onde se observa difusão de prótons no estado sólido, os derivados de Azul da Prússia possuem grandes cavidades intersticiais ($\sim 5\text{\AA}$) e podem acomodar facilmente moléculas de íons hidrônio em seu interior, com relativa mobilidade. Sabe-se que o número de moléculas de água de coordenação pode variar de 4 – 16, dependendo do grau de processamento e secagem a que o material é submetido; como avaliado no grupo por técnicas de análise térmica. Mesmo que não haja na literatura estudos detalhados sobre a técnica de GITT acerca da sua exatidão e precisão na determinação de coeficientes de difusão, os experimentos aqui apresentados foram realizados de maneira cuidadosa e criteriosa, mantendo-se exatamente as mesmas condições experimentais. Deste modo os dados obtidos são uma boa evidencia da ocorrência de um mecanismo de transporte veicular no sistema estudado.

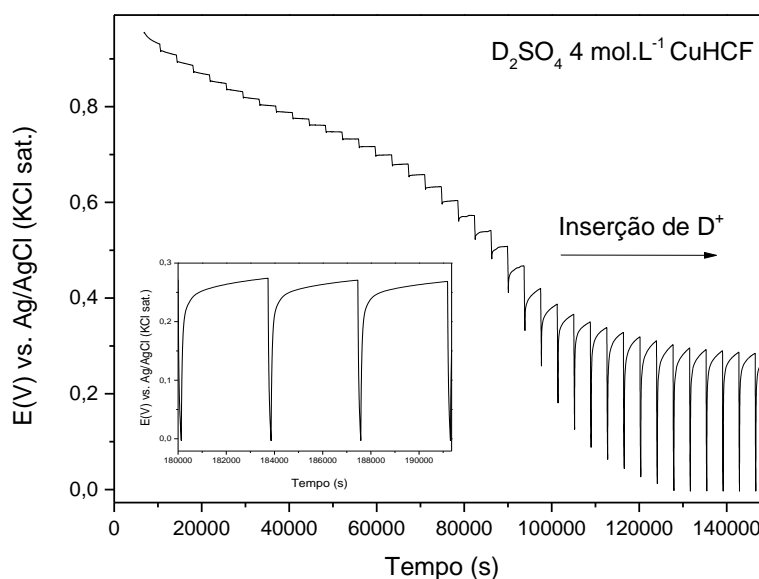


Figura 48. Curva de GITT obtida pela inserção de D^+ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol.L^{-1} de D_2SO_4 .

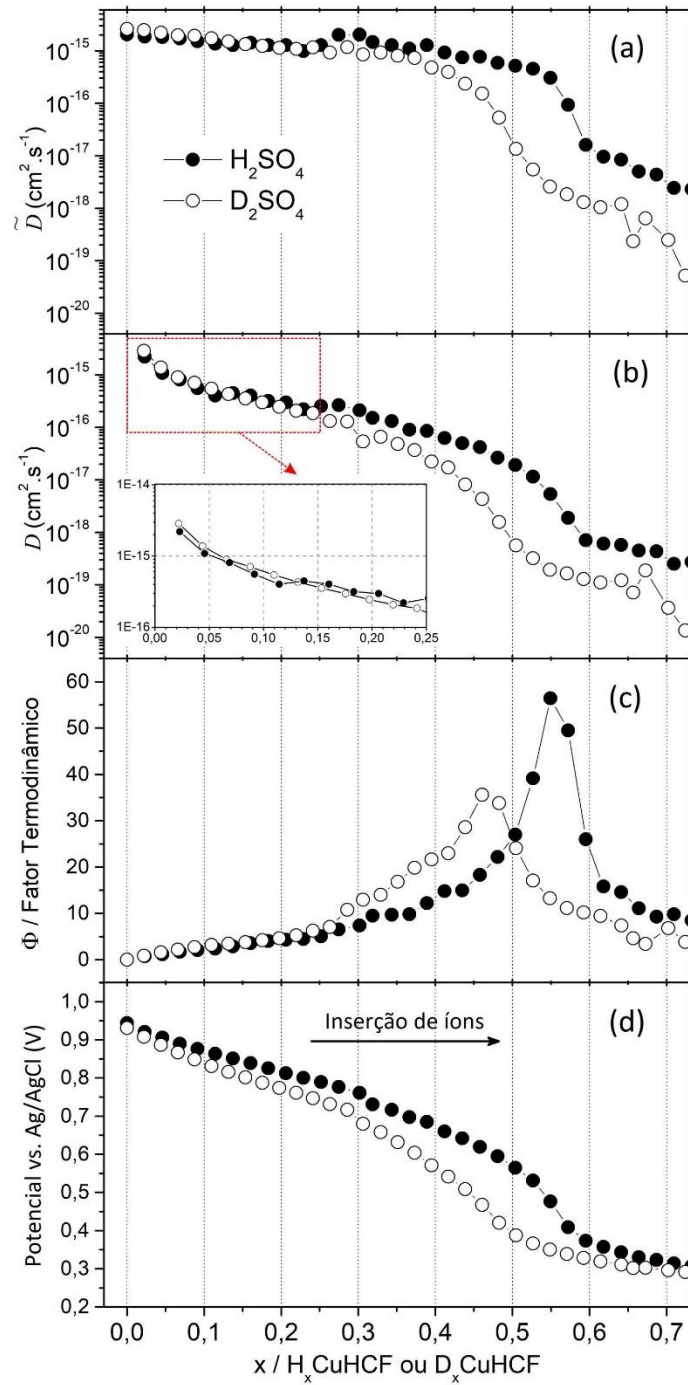


Figura 49. (a) Coeficiente de difusão química (\tilde{D}), (b) Coeficiente de autodifusão (D), (c) Fator termodinâmico (Φ) e (d) Curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons D^+ e H^+ no composto $CuHCF$, realizado com eletrólito 4 mol.L^{-1} de D_2SO_4 .

IV. 2. 3. 3. GITT com controle de temperatura - Estudo do CuHCF em H₂SO₄ e D₂SO₄ 4 mol.L⁻¹ e do VOHCF em H₂SO₄ 6 mol.L⁻¹

Com base nas informações obtidas, foram realizados experimentos para determinação dos coeficientes de difusão em diferentes temperaturas, permitindo deste modo a determinação das energias de ativação envolvidas nas reações eletroquímicas estudadas.

Os testes eletroquímicos foram realizados em células com controle de temperatura através de um banho termostático com circulação de água. Inicialmente as células foram submetidas a alguns ciclos de carga/descarga, de modo equilibrar o sistema em reações reversíveis, e descarregadas até cerca de 0,3V. Neste potencial foram realizados 5 ciclos de GITT, envolvendo polarização e relaxação. A mesma célula foi submetida a experimentos consecutivos nas temperaturas de 10, 15, 20, 25 e 30°C. Foram analisados assim eletrodos do composto CuHCF em H₂SO₄ e D₂SO₄ 4 mol.L⁻¹ e do VOHCF em H₂SO₄ 4 mol.L⁻¹.

O tratamento destes dados de GITT envolve o mesmo procedimento descrito anteriormente, além do uso da Equação de Arrhenius aplicada aos coeficientes de difusão determinados nas análises realizadas Equação 12,¹⁷

$$D = D_0 e^{-E_a/K_b T} \quad \text{Equação 23}$$

Sendo T dado em Kelvin e K_b a Constante de Boltzman, Realizando o logaritmo da Equação 23, obtém-se:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{K_b} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Equação 24}$$

A Equação 24 assume a forma de uma Equação linear, onde um gráfico de lnD vs. 1/T possui um coeficiente angular que corresponde a -E_a/K_b. Pelo uso da constante de Boltzmann igual a 8,617.10⁻⁵ eV.K⁻¹, calcula-se a energia de ativação em elétron-Volt (eV)

As curvas de GITT para os materiais de CuHCF em ambos os eletrólitos são mostradas abaixo, sob temperatura controlada de 11°C.

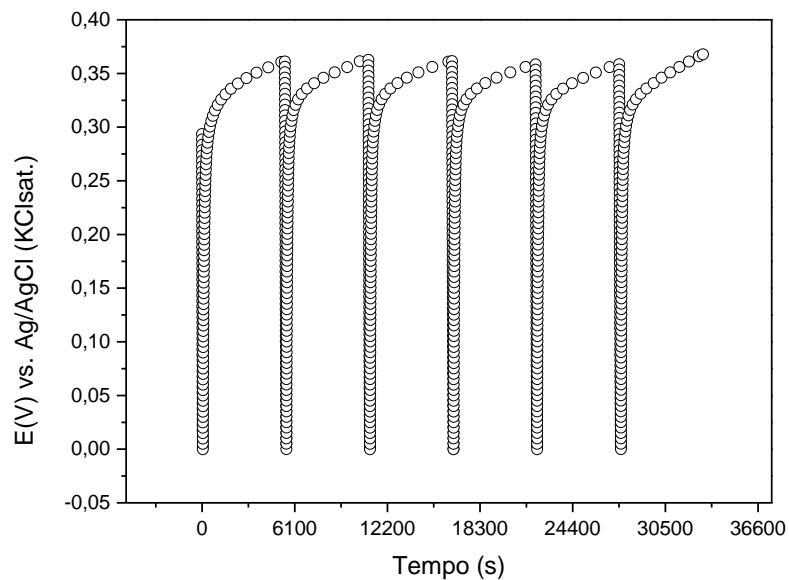


Figura 50. Curva de GITT obtida pela inserção de H^+ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , à temperatura de 11°C .

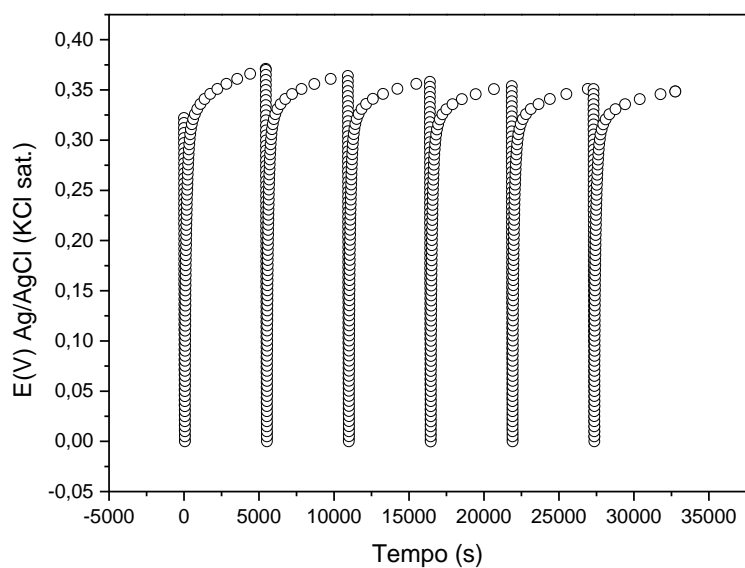


Figura 51. Curva de GITT obtida pela inserção de D^+ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol.L^{-1} de D_2SO_4 , à temperatura de 11°C .

Os gráficos de GITT para todas as temperaturas analisadas referentes a cada material, apresentaram o mesmo perfil que os gráficos mostrados nas Figuras 50 e 51.

Com base na Equação 24 foi realizado o processo matemático de linearização por meio dos valores do logaritmo dos coeficientes de difusão versus o inverso da temperatura. E assim foi construída a Figura 52.

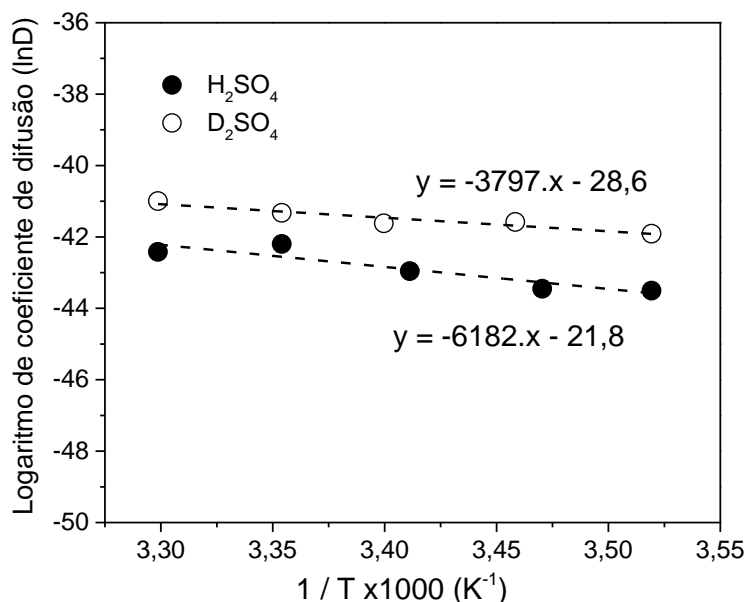


Figura 52. Curva do logaritmo do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura, obtidos para o composto CuHCF, em solução 4 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 4 mol.L⁻¹ de D₂SO₄. Na Figura estão indicadas as equações lineares obtidas pelo ajuste dos pontos.

A reta correspondente ao material de CuHCF é dada por: $y = -6182.x - 21,8$. Sendo o coeficiente angular da reta equivalente a $-E_a/K_b$, a energia de ativação para o material de CuHCF, em solução de H₂SO₄ 4 mol.L⁻¹, é igual a 0,53 eV. Analogamente, para o material de CuHCF em D₂SO₄ a reta obtida é dada por: $y = -3797.x - 28,6$. Desse modo, a energia de ativação para o material de CuHCF, em solução de D₂SO₄ 4 mol.L⁻¹, é igual a 0,33 eV. Estes dados são mostrados na Tabela 5.

A análise e interpretação destes dados é um trabalho complexo. Muitos estudos têm sido reportados na literatura analisando-se diferentes materiais, por diferentes técnicas, e diferentes modelos e teorias têm sido apresentados para discussão dos mecanismos de transporte de prótons em sólidos e soluções. A análise destes mecanismos se baseia principalmente na descrição de efeitos dinâmicos rotacionais e translacionais das espécies envolvidas, além da magnitude das forças de interação de hidrogênio no meio. Sabe-se que mobilidade de prótons

em água envolve tipicamente energias de ativação em torno de 0,1 eV, e está principalmente associada a energia envolvida na ocorrência de processos dinâmicos rotacionais nas moléculas de água. Nestas condições a mobilidade dos prótons é descrita pelo mecanismo de Grottuss.^{79,80}. Kreuer, apresenta resultados associados ao transporte de prótons em diferentes materiais, e a partir de valores de energia de ativação e da análise de processos dinâmicos translacionais e rotacionais, identifica a ocorrência do mecanismo de transporte veicular.^{77, 78} Percebe-se que valores de energia de ativação mais elevados, de 0,3 – 0,8 eV, estão associados a processos translacionais de moléculas que atuam como veículos, como o caso do íon hidrônio H_3O^+ . Deste modo, os resultados aqui obtidos ajudam a reforçar a hipótese de que o mecanismo de transporte que atua nestes sistemas estudados é de fato o processo veicular. Assim, o próton é transportado na estrutura na forma de íon hidrônio H_3O^+ , e não na forma de H^+ .

Tabela 5. Valores de energia de ativação obtidos para a desinserção de prótons no composto CuHCF, em solução 4 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e D₂SO₄.

Solução 4M	H ₂ SO ₄	D ₂ SO ₄
Energia de Ativação (eV)	0,53	0,33

Quanto aos materiais de VOHCF tem-se os seguintes resultados eletroquímicos:

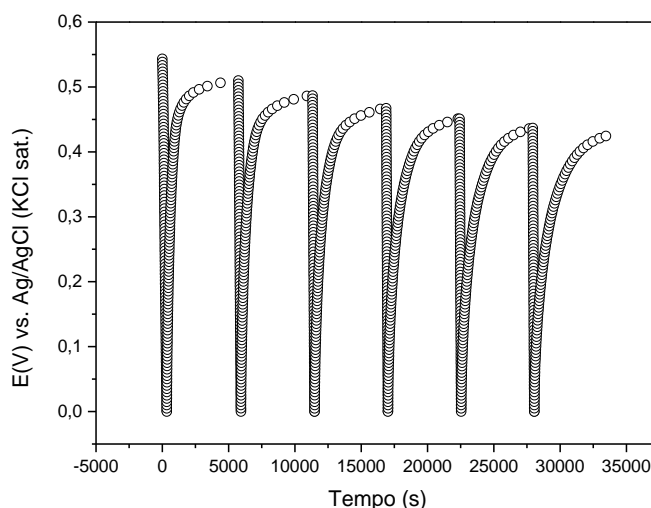


Figura 53. Curva de GITT obtida pela inserção de H⁺ no eletrodo de VOHCF em solução 6 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, à temperatura de 11°C.

Os gráficos de GITT para todas as temperaturas analisadas referentes aos materiais de VOHCF, apresentaram o mesmo padrão que o gráfico mostrado na Figura 54.

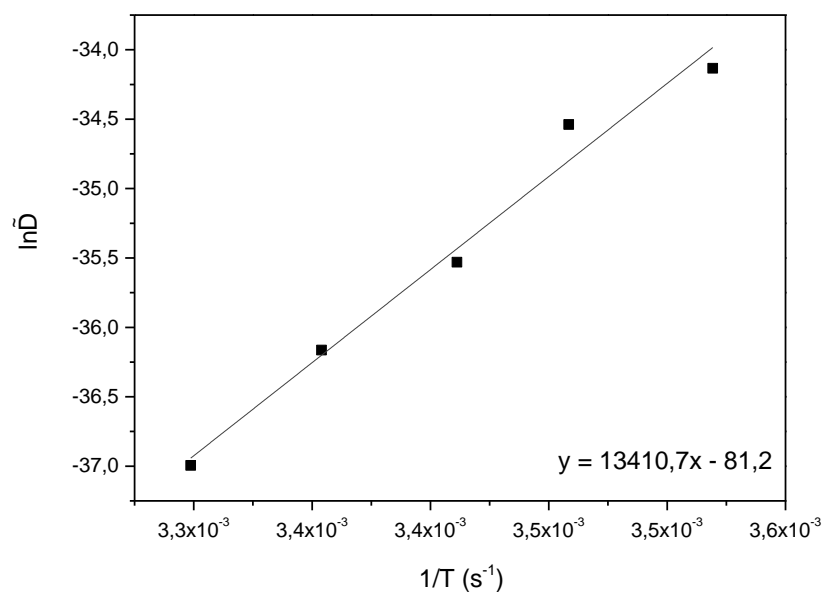


Figura 54. Curva do logaritmo neperiano do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura, para o VOHCF.

Para o material VOHCF, o gráfico que fornece a reta relacionada a Equação de Arrhenius é apresentado na Figura 54, cuja reta obtida foi dada por: $y = 13410,7x - 81,2$. Assim, a energia de ativação para o material de VOHCF, em solução de H_2SO_4 6 mol.L^{-1} , é igual a $-1,15 \text{ eV}$. Na literatura, não foram encontrados resultados de processos difusionais reportando uma energia de ativação negativa. Apesar de já ter sido reportado em estudos cinéticos de reações químicas específicas, o significado físico no processo de difusão é relativamente diferente. O processo de difusão é um efeito energeticamente ativado, na qual a espécie salta entre sítios de posições energeticamente favoráveis. A região intermediária entre os sítios na estrutura do material apresenta usualmente uma energia mais elevada levando, assim, a uma energia de ativação sempre positiva. A ocorrência de uma energia de ativação negativa implica, portanto, que essa posição intermediária teria uma energia inferior. Sendo assim, essa posição intermediária passaria a ser o sítio preferencial da espécie, resultando em uma energia de ativação que seria de fato positiva. No momento, este efeito não é claro e, portanto, novos experimentos serão realizados com o intuito de verificar a reprodutibilidade destes dados.

V. CONCLUSÕES

Neste trabalho dois materiais com estrutura análoga ao Azul da Prússia, um deles baseado em Cu e Fe, e outro VO e Fe, foram obtidos e caracterizados quanto a algumas de suas propriedades químicas, morfológicas, estruturais e eletroquímicas. Os estudos eletroquímicos foram aplicados a reações para armazenagem de energia através da inserção de prótons na estrutura 3D destes materiais; criando a possibilidade do desenvolvimento de baterias de prótons em meio aquoso. Os resultados obtidos indicaram boa capacidade energética, chegando a cerca de 120 – 150 mA.h.g⁻¹, em condições ideais com baixas taxas de carga/descarga (C/10). Em condições usuais de operação (C – 10C) foram obtidas capacidades da ordem 70 – 80 mA.h.g⁻¹ com boa reversibilidade e eficiência coulômbica. Estes materiais demonstraram ainda excelente capacidade operando em taxas extremamente elevadas (120C), resultando em capacidade da ordem de 40 mA.h.g⁻¹; um resultante muito relevante que destaca o grande potencial de aplicação deste sistema. Estudos aprofundados realizados por voltametria cíclica permitiram identificar que a transferência de carga observada neste sistema é principalmente dependente da área superficial do material ativo. Deste modo, uma maior eficiência energética dos dispositivos depende assim da obtenção de materiais e eletrodos de elevada área superficial. Estudos realizados para entender os mecanismos de inserção e difusão de íons no interior da estrutura destes materiais revelaram que eles são extremamente dependentes da interação destes íons com as moléculas de água de coordenação, ou simplesmente adsorvidas, no interior da estrutura. Uma análise dos coeficientes de difusão e energias de ativação envolvidas, sugerem que o mecanismo de transporte de íons é o chamado mecanismo veicular, onde os íons hidrônio H₃O⁺, neste caso, se difundem ao longo da estrutura dos materiais durante as reações eletroquímicas; e não o mecanismo de Grotthuss, como usualmente observado em soluções iônicas. Estes resultados confirmam assim que essa classe de compostos pode de fato ser promissora para o desenvolvimento de um novo tipo de baterias recarregáveis, as baterias de hidrônio, que podem ser dispositivos baratos, seguros, com boa densidade de energia e altíssima densidade de potência. Com o intuito de complementar este estudo, futuramente outros experimentos de GITT serão realizados sob diferentes regiões de potencial.

VI. REFERÊNCIAS

- 1 YOSHINO, A. The birth of the lithium-ion battery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 24, p. 5798-5800, 2012. ISSN 1433-7851.
- 2 CROGUENNEC, L.; PALACIN, M. R. Recent Achievements on Inorganic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 9, p. 3140-3156, 2015/03/11 2015. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ja507828x> >.
- 3 GOODENOUGH, J. B.; PARK, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 4, p. 1167-1176, 2013/01/30 2013. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ja3091438> >.
- 4 JULIEN, C.; PEREIRA-RAMOS, J.; MOMCHILOV, A. **New trends in intercalation compounds for energy storage**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9401003890.
- 5 ZIEMANN, S. et al. The future of mobility and its critical raw materials. **Revue de Métallurgie–International Journal of Metallurgy**, v. 110, n. 1, p. 47-54, 2013. ISSN 0035-1563.
- 6 TRINDADE, Rafael Heleno Ladeira. Estudo das características de baterias recarregáveis possíveis de serem utilizadas no projeto Satélite Universitário, ITASAT. **12º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA-XII ENCITA**, 2006.
- 7 BECK, G.; ARIOLI, V. T. Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades. **Cad. CPqD Tecnologia, Campinas**, v. 8, n. 2, p. 59-72, 2012.
- 8 VARELA, H. et al. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 287-299, 2002. ISSN 0100-4042.

- ⁹ BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na escola**, v. 11, n. 3, 2000.
- ¹⁰ BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power sources**, v. 130, n. 1-2, p. 291-298, 2004. ISSN 0378-7753.
- ¹¹ POSADA, J. O. G. et al. Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 1174-1182, 2017. ISSN 1364-0321.
- ¹² LINDEN, D.; LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**. McGraw-Hill New York et al., 1984. ISBN 0070378746.
- ¹³ YU, H.; ZHOU, H. High-energy cathode materials (Li₂MnO₃-LiMO₂) for lithium-ion batteries. **The journal of physical chemistry letters**, v. 4, n. 8, p. 1268-1280, 2013. ISSN 1948-7185.
- ¹⁴ LEE, D. H.; XU, J.; MENG, Y. S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 9, p. 3304-3312, 2013. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2CP44467D>>.
- ¹⁵ GUDURU, R. K.; ICAZA, J. C. A brief review on multivalent intercalation batteries with aqueous electrolytes. **Nanomaterials**, v. 6, n. 3, p. 41, 2016.
- ¹⁶ SLATER, M. D. et al. Sodium-ion batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 8, p. 947-958, 2013. ISSN 1616-3028.
- ¹⁷ KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 1953.

- 18 ONG, S. P. et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3680-3688, 2011. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE01782A> >.
- 19 PARK, M. et al. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. **Journal of power sources**, v. 195, n. 24, p. 7904-7929, 2010. ISSN 0378-7753.
- 20 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. Wiley New York, 1976.
- 21 AYDINOL, M.; CEDER, G. First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxides for Secondary Li Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 11, p. 3832-3835, 1997. ISSN 0013-4651.
- 22 EISBERG, R.; RESNICK, R. Ed. **Física Quântica**, Campus, Rio de Janeiro, 1979.
- 23 GOODENOUGH, J. B. Design considerations. **Solid State Ionics**, v. 69, n. 3-4, p. 184-198, 1994. ISSN 0167-2738.
- 24 MELOT, B. C.; TARASCON, J.-M. Design and preparation of materials for advanced electrochemical storage. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 5, p. 1226-1238, 2013. ISSN 0001-4842.
- 25 ZHANG, M.; DAHN, J. Electrochemical lithium intercalation in VO₂ (B) in aqueous electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 9, p. 2730-2735, 1996. ISSN 0013-4651.
- 26 BECK, F.; RÜETSCHI, P. Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2467-2482, 2000. ISSN 0013-4686.

- 27 SUO, L. et al. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. **Science**, v. 350, n. 6263, p. 938-943, 2015. ISSN 0036-8075.
- 28 ZHANG, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 2, p. 1379-1394, 2006. ISSN 0378-7753.
- 29 WESSELLS, C. et al. Investigations of the electrochemical stability of aqueous electrolytes for lithium battery applications. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n. 5, p. A59-A61, 2010. ISSN 1099-0062.
- 30 KIM, H. et al. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. **Chemical reviews**, v. 114, n. 23, p. 11788-11827, 2014. ISSN 0009-2665.
- 31 PAJEROWSKI, D. M. et al. Electronic conductivity in Berlin green and Prussian blue. **Physical Review B**, v. 83, n. 15, p. 153202, 2011.
- 32 KARYAKIN, A. A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001. ISSN 1040-0397.
- 33 OJWANG, D. O. et al. Structure characterization and properties of K-containing copper hexacyanoferrate. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 12, p. 5924-5934, 2016. ISSN 0020-1669.
- 34 PASTA, M. et al. Full open-framework batteries for stationary energy storage. **Nature Communications**, v. 5, p. 3007, 2014. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4007>>.
- 35 KEGGIN, J.; MILES, F. Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds. **Nature**, v. 137, n. 3466, p. 577, 1936. ISSN 1476-4687.

- ³⁶ HERREN, F. et al. Neutron diffraction study of Prussian Blue, Fe₄ [Fe (CN) ₆]₃ · xH₂O. Location of water molecules and long-range magnetic order. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 956-959, 1980. ISSN 0020-1669.
- ³⁷ LIU, N. et al. Nanomaterials for electrochemical energy storage. **Frontiers of Physics**, v. 9, n. 3, p. 323-350, 2014. ISSN 2095-0462.
- ³⁸ PADIGI, P. et al. Potassium barium hexacyanoferrate—A potential cathode material for rechargeable calcium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 460-464, 2015. ISSN 0378-7753.
- ³⁹ WESSELLS, C. D. et al. The effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98-A103, 2011. ISSN 0013-4651.
- ⁴⁰ ZHANG, L. et al. Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 2, p. 1400930, 2015. ISSN 1614-6832.
- ⁴¹ LEE, J. H. et al. Metal-Organic Framework Cathodes Based on a Vanadium Hexacyanoferrate Prussian Blue Analogue for High-Performance Aqueous Rechargeable Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 2, p. 1601491, 2017. ISSN 1614-6832.
- ⁴² WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nature Communications**, v. 2, p. 550, 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1563> >.
- ⁴³ OHKOSHI, S.-I. et al. Humidity-induced magnetization and magnetic pole inversion in a cyano-bridged metal assembly. **Nature materials**, v. 3, n. 12, p. 857, 2004. ISSN 1476-4660.

- 44 KARYAKIN, A. A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001. ISSN 1040-0397.
- 45 MENDES, J. O. D. S. Estudos físico-químicos da eletroinserção de íons em hexacianoferratos aplicados a baterias recarregáveis
2017. 104 (Mestrado). Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte.
- 46 BOLDT, I. S. Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe: Um estudo aplicado à armazenagem de energia em baterias recarregáveis. 2015. 100 (Mestrado) Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte.
- 47 REDDY, T. B. **Linden's handbook of batteries**. McGraw-hill New York, 2011.
- 48 BARD, A. J. et al. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. wiley New York, 1980.
- 49 ELGRISHI, N. M. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, 2017. ISSN 0021-9584.
- 50 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li₃Sb. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124, n. 10, p. 1569-1578, 1977. ISSN 0013-4651.
- 51 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 297-308, 1977. ISSN 0022-4596.
- 52 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Electrochemical methods for determining kinetic properties of solids. **Annual Review of Materials Science**, v. 8, n. 1, p. 269-311, 1978. ISSN 0084-6600.

- 53 SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts.** John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0470093072.
- 54 LIU, C.; DONG, S. Electrochemistry of vanadium hexacyanoferrate film. **Electroanalysis**, v. 9, n. 11, p. 838-842, 1997. ISSN 1040-0397.
- 55 TSIAFOULIS, C. G.; TRIKALITIS, P. N.; PRODROMIDIS, M. I. Synthesis, characterization and performance of vanadium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H₂O₂. **Electrochemistry communications**, v. 7, n. 12, p. 1398-1404, 2005. ISSN 1388-2481.
- 56 NAKAMOTO, K. c **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*** Wiley and Sons Inc. **New York**, p. 185, 1963.
- 57 BUSER, H. et al. The crystal structure of Prussian blue: Fe₄ [Fe (CN) ₆]₃ .xH₂O. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704-2710, 1977. ISSN 0020-1669.
- 58 SHAOJUN, D.; FENGBIN, L. Researches on chemically modified electrodes: Part XV. Preparation and electrochromism of the vanadium hexacyanoferrate film modified electrode. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 210, n. 1, p. 31-44, 1986. ISSN 0022-0728.
- 59 AGRISUELAS, J.; GARCÍA-JARENO, J. J.; VICENTE, F. Identification of processes associated with different iron sites in the Prussian Blue structure by in situ electrochemical, gravimetric, and spectroscopic techniques in the dc and ac regimes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 2, p. 1935-1947, 2012. ISSN 1932-7447.
- 60 MIZUNO, Y. et al. Electrochemical Mg²⁺ intercalation into a bimetallic CuFe Prussian blue analog in aqueous electrolytes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 42, p. 13055-13059, 2013.

- 61 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Fundamentals and applications. **Electrochemical Methods**, v. 2, p. 482, 2001.
- 62 ELGRISHI, N. et al. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2017. ISSN 0021-9584.
- 63 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li₃Sb. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124, n. 10, p. 1569-1578, 1977. ISSN 0013-4651.
- 64 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 297-308, 1977. ISSN 0022-4596.
- 65 KAHLERT, H. et al. On the determination of the diffusion coefficients of electrons and of potassium ions in copper (II) hexacyanoferrate (II) composite electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 44, p. 8757-8765, 1998. ISSN 1520-6106.
- 66 SIPERKO, L. M.; KUWANA, T. Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films—III. Equilibrium and kinetics studies of cupric hexacyanoferrate. **Electrochimica acta**, v. 32, n. 5, p. 765-771, 1987. ISSN 0013-4686.
- 67 SIPERKO, L. M.; KUWANA, Theodore. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate Films: I. Cupric Hexacyanoferrate. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 2, p. 396, 1983. ISSN 0013-4651.
- 68 ENGEL, D.; GRABNER, E. Copper Hexacyanoferrate-Modified Glassy Carbon: A Novel Type of Potassium-Selective Electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 89, n. 9, p. 982-986, 1985. ISSN 0005-9021.
- 69 MONTORO, L.; ROSOLEN, J. The role of structural and electronic alterations on the lithium diffusion in Li_xCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂. **Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA**, v. 49, p. 3243-3249, 08/01 2004.

- 70 BRUCE, P. G. **Solid state electrochemistry**. Cambridge university press, 1997. ISBN 0521599490.
- 71 BERGHOUT, S. **The Einstein Smoluchowski equation in the one dimensional exclusion process**. 2013.
- 72 BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. Ion transport in solutions. In: (Ed.). **Modern electrochemistry**: Springer, 1970. p.287-460.
- 73 EDWARD, J. T. Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. **Journal of Chemical Education**, v. 47, n. 4, p. 261, 1970. ISSN 0021-9584.
- 74 DECOURSEY, T. E. Voltage-gated proton channels and other proton transfer pathways. **Physiological reviews**, v. 83, n. 2, p. 475-579, 2003. ISSN 1522-1210.
- 75 LAAGE, D.; HYNES, J. T. Do more strongly hydrogen-bonded water molecules reorient more slowly? **Chemical Physics Letters**, v. 433, n. 1-3, p. 80-85, 2006. ISSN 0009-2614.
- 76 KREUER, K. D.; RABENAU, A.; WEPPNER, W. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 21, n. 3, p. 208-209, 1982. ISSN 0570-0833.
- 77 KREUER, K.; WEPPNER, W.; RABENAU, A. Investigation of proton-conducting solids. **Solid State Ionics**, v. 3, p. 353-358, 1981. ISSN 0167-2738.
- 78 PRIVALOV, A. et al. Isotope Effect on Diffusion in Nafion Studied by NMR Diffusometry. **Applied Magnetic Resonance**, 10/26 2019.

- 79 KREUER, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610-641, 1996/01/01 1996. ISSN 0897-4756. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1021/cm950192a>>.
- 80 KREUER, K. D. On the complexity of proton conduction phenomena. **Solid State Ionics**, v. 136-137, p. 149-160, 2000/11/02/ 2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273800003015>>.