

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JULIANO PEREZ PASSOS

**CARACTERIZAÇÃO DE CÁTODOS À BASE DE FILMES FINOS DE ANÁLOGOS
DE AZUL DA PRÚSSIA (PBAs) E MECANISMO DE INSERÇÃO DE PRÓTONS POR
MEIO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E MICROBALANÇA
ELETROQUÍMICA À CRISTAL DE QUARTZO (EQCM)**

Belo Horizonte

2023

JULIANO PEREZ PASSOS

**CARACTERIZAÇÃO DE CÁTODOS À BASE DE FILMES FINOS DE ANÁLOGOS
DE AZUL DA PRÚSSIA (PBAs) E MECANISMO DE INSERÇÃO DE PRÓTONS POR
MEIO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E MICROBALANÇA
ELETROQUÍMICA À CRISTAL DE QUARTZO (EQCM)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Estudo Eletroquímico de Cátodos envolvendo mecanismos de inserção iônica.

Área de Concentração: Eletroquímica

Linha de Pesquisa: Cátodos de Inserção Iônica

Orientador: Tulio Matencio

Belo Horizonte

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

| | |
|-------|---|
| P289c | <p>Passos, Juliano Perez.</p> <p>Caracterização de cátodos à base de filmes finos de análogos de azul da Prússia (PBAs) e mecanismo de inserção de prótons por meio de técnicas eletroquímicas e microbalança eletroquímica à cristal de quartzo (EQCM) [recurso eletrônico] / Juliano Perez Passos. - 2023.</p> <p>1 recurso online (113 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Tulio Matencio.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 109-113.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Eletroquímica- Teses. 3. Filmes finos - Teses. I. Matencio, Tulio. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p>CDU: 66.0(043)</p> |
|-------|---|

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Roseli Alves de Oliveira CRB/6 2121
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"CARACTERIZAÇÃO DE CÁTODOS À BASE DE FILMES FINOS DE ANÁLOGOS DE AZUL DA PRUSSIA (PBAS) E MECANISMO DE INSERÇÃO DE PRÓTONS POR MEIO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA À CRISTAL DE QUARTZO (EQCM)"

Juliano Perez Passos

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

303ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 17 DE ABRIL DE 2023 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Membro de comissão**, em 04/05/2023, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 10/05/2023, às 12:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 10/05/2023, às 15:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 informando o código verificador **2273349** e o código CRC **4AB45C1A**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre apoiarem minhas metas de vida, sonhos e tentativas de ser alguém melhor.

Agradeço ao meu orientador, Tulio Matencio por sempre se mostrar um homem de bom coração, receptivo e atencioso. Também agradeço pelas dicas e conhecimento.

Um agradecimento à Lorena Costa e ao Professor Luciano Montoro por toda ajuda e ensinamentos que ajudaram no início de todo direcionamento do trabalho e à disposição do laboratório para que este trabalho pudesse ser realizado.

Agradeço ao departamento de Engenharia Química pela oportunidade de cursar o mestrado pelo seu oferecido programa, juntamente a todo corpo docente e funcionários que estavam a todo momento dispostos a auxiliar sobre quaisquer dúvidas.

Um agradecimento especial à professora e doutora Andrea Bicalho Henriques do departamento de engenharia de minas pela disposição para a realização das análises de caracterização de FTIR e DRX, pela simpatia e ajuda.

Também agradeço ao técnico em eletroeletrônica Pedro Vikn do DELT pela ajuda com a manutenção da microbalança, essencial para a realização dessa dissertação.

Agradeço ao Welerson Lima pela ajuda com as amostras para o MEV-EDS e por estar disposto e por acompanhar as sessões, juntamente ao técnico Breno do Centro de Microscopia pela disposição e pelos ensinamentos quanto às análises.

Por fim, faço um agradecimento especial à CAPES-CNPQ pelo incentivo à pesquisa no Brasil, juntamente com a disposição de bolsas aos pesquisadores do país, e pelo fomento financeiro recebido.

“A criação é sempre uma conformação de um caos transbordante, e esse caos primordial é tão importante quanto a disciplina da conformação. Porque é ele que nos impele e nos obriga a inventar-lhe uma forma.”

Trecho retirado do livro, Afirma-se com Nietzsche de Balthasar Thomass.

RESUMO

A necessidade pela busca de vias energéticas alternativas, seja pela questão sustentável ou por eficiência, cada vez torna-se mais frequente. Atrelado a isso, há a necessidade do armazenamento dessa energia em dispositivos eletroeletrônicos, levando ao desenvolvimento de dispositivos cada vez mais seguros e quem tenham maiores densidades de energia e potência. Não obstante a isso, novos materiais vêm sendo estudados de modo a garantir características melhores para as baterias já existentes no mercado, além é claro de possuir maior segurança, seja tanto para o meio ambiente quanto para o consumidor. Dessa forma, um dos materiais que vem sendo usualmente estudados são os análogos de azul da Prússia (PBAs) que vem com a promessa de serem aplicados em baterias de inserção de prótons e por permitirem o uso de soluções aquosas, além é claro de apresentarem características físico-químicas interessantes quando em comparação a baterias envolvendo sistemas de eletrólito orgânico. Com isso, uma investigação mais profunda se vê necessária diante desses materiais com considerável potencial em uso de baterias no futuro, principalmente integrada a baterias do tipo envolvendo inserção de íons em meio aquoso, sistemas conhecidos como ARIBs. Neste intuito, este trabalho seguiu uma metodologia do desenvolvimento de uma síntese de filmes finos baseados nesses PBAs, dos materiais de CuHCF, VHCF, ZnHCF, CoHCF, MnHCF que foram aplicados na superfície de eletrodos de platina possibilitando estudos eletroquímicos em eletrólitos de meio aquoso, possibilitando a compreensão dos mecanismos envolvidos. As caracterizações dos materiais se deram pelas técnicas de DRX, FTIR e MEV-EDS que possibilitaram a confirmação desses materiais em filmes finos, obtendo dados com relação à sua estrutura e morfologia. E pelo uso da técnica da EQCM, cuja fundamentação se dá pela equação de Sauerbrey, obter informações sobre as variações de massa ao longo dos ciclos estudados pela técnica de CV que permitiram, para tal estudo, esclarecer dúvidas quanto ao funcionamento dos mecanismos eletroquímicos participantes, além de possibilitar inferir as espécies envolvidas. Dessa forma o presente estudo foi capaz de inferir relações entre os mecanismos envolvidos na inserção iônica em solução aquosa de 4M H₂SO₄, cujas inferências se baseiam em um único mecanismo de entrada durante a redução e um único mecanismo de saída na oxidação, que se exploram pelo mecanismo de Grotthus e difusão de íons H⁺ e H₃O⁺ ao longo da estrutura, pela sua mobilidade no meio estudado e com variações mássicas da ordem de 25 µg.cm⁻², aproximadamente próximas entre os materiais estudados.

Palavras-chave: EQCM. PBAs. Inserção iônica em meio aquoso. Filmes finos. Caracterização de cátodos.

ABSTRACT

The demand for the search of alternative energy sources, whether by the sustainable issue or for efficiency is becoming more frequent. Related to this, there is the obligation to store this energy in electronic devices, leading to the development of devices which are increasingly safe and at the same time have higher densities of energy and power. Nevertheless, new materials have been studied in order to ensure better characteristics for the batteries which are already on the market, besides of course having greater safety, both for the environment and for the consumer. Thus, one of the materials that are being usually studied are the Prussian Blue Analogues (PBAs) that come with the promise of being applied in proton insertion batteries and for allowing the use of aqueous solutions, beyond of course to present interesting physical-chemical properties in comparison with systems containing organic electrolyte. For this reason, a deeper investigation seems important in order to explore these materials for Battery application in the future, mainly in ion insertion Battery systems in aqueous researchable systems, known as ARIBs. Therefore, this study follows a new methodology development for thin films based on PBAs on Pt electrode surface, which are CuHCF, VHCF, ZnHCF, CoHCF, MnHCF, allowing electrochemical studies in aqueous electrolytes and mechanisms comprehension. The materials characterization techniques selected were DRX, FTIR and SEM-EDS for their capacity of verifying the structure and morphology of the thin films, making possible their confirmation. For the EQCM technique usage, whose principle comes from Sauerbrey's equation for mass variation during cycling voltammograms by CV, allowing this study to understand and explore the work principle of the electrochemical mechanisms and electronic species involved. By this way, this study will serve to infer and understand the mechanisms involved in ion insertion in an aqueous 4M H₂SO₄ solution, which was determined that during reduction there was an insertion of species and deinsertion of same species in oxidation, but all happens in one step, where Grotthus mechanism and diffusion explores the participation of H⁺ and even H₃O⁺ in material structure during the electrochemical reactions with mass variation average of 25 μg.cm⁻² for all materials studied.

Keywords: EQCM, PBAs. Ionic insertion in aqueous solution. Thin films. Cathode characterization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Comparação entre diferentes tipos de ESS's em relação a taxa de potência e energia fornecida. | 18 |
| Figura 2: Comparativo entre Potência Específica vs. Energia Específica entre diferentes tipos de baterias. | 19 |
| Figura 3: Esquema geral de movimentação de cargas em baterias metal-ion em processos de (a) descarga, (b) carga. | 21 |
| Figura 4: Representação de movimentação de cargas em baterias Li-ion. | 22 |
| Figura 5: Representação de ocupação de orbitais moleculares eletrodos/solução, (a) redução, (b) oxidação. | 27 |
| Figura 6: Diagrama de níveis energéticos relaciona orbitais HOMO e LUMO ao potencial de reação nos eletrodos. | 28 |
| Figura 7: Representação da Estrutura Cristalina do Azul da Prússia e seu open "Framework". | 31 |
| Figura 8: Representação da obtenção gráfica de uma voltametria cíclica. | 36 |
| Figura 9: Representação da obtenção gráfica de uma voltametria cíclica em processos de inserção iônica. | 36 |
| Figura 10: Representação dos diferentes planos de corte em um cristal de Quartzo. | 39 |
| Figura 11: Representação simplificada de um sistema experimental de EQCM. | 40 |
| Figura 12: Células de Quartzo 5 MHz revestidas com Pt, marca SRS QCM Crystal. | 44 |
| Figura 13: Experimento de verificação do funcionamento da EQCM em relação dados da literatura. | 45 |
| Figura 14: Espectro no Infravermelho (FTIR) dos materiais CuHCF, VHCH, ZnHCF, CoHCF, MnHCF. | 47 |
| Figura 15: Difratoograma de Raios-X obtido para os materiais eletrossintetizados e comparados a banco de dados ICSD de um CuHCF. | 48 |
| Figura 16: Microscopia do filme CuHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS. | 51 |
| Figura 17: Microscopia do filme VHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS. | 54 |
| Figura 18: Microscopia do filme ZnHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS. | 55 |
| Figura 19: Microscopia do filme CoHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS. | 57 |
| Figura 20: Microscopia do filme MnHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS. | 59 |

| | |
|---|----|
| Figura 21: (a) Deposição de cobre sob fio de platina, -0,05 V a -0,45 V, 20 mVs ⁻¹ . (b) Aspecto físico do fio de platina recoberto com cobre. (c) Formação Filme Fino CuHCF, 0,95 V a 0,20 V, 2 mVs ⁻¹ . (d) Aspecto físico filme fino CuHCF..... | 62 |
| Figura 22: CV filme fino CuHCF em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,40 V, em diferentes velocidades de varredura (a) 1 mVs ⁻¹ , (b) 10 mVs ⁻¹ , (c) 30 mVs ⁻¹ , (d) 50 mVs ⁻¹ | 63 |
| Figura 23: (a) Formação Filme Fino VHCF, 1,20 V a 0,40 V, 5 mVs ⁻¹ . (b) Aspecto físico do filme de VHCF formado..... | 65 |
| Figura 24: CV do filme fino VHCF em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,40 V, em diferentes velocidades de varredura (a) 2 mVs ⁻¹ , (b) 5 mVs ⁻¹ , (c) 20 mVs ⁻¹ , (d) 50 mVs ⁻¹ | 66 |
| Figura 25: (a) Formação filme fino ZnHCF, 0,00 V a 1,20 V, 20 mVs ⁻¹ velocidade de varredura à 20 mVs ⁻¹ (b) Aspecto físico do filme fino de ZnHCF. | 68 |
| Figura 26: CV filme fino ZnHCF em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,40 V. Velocidades de varredura (a) 2 mVs ⁻¹ , (b) 5 mVs ⁻¹ , (c) 20 mVs ⁻¹ | 68 |
| Figura 27: (a) Formação filme fino CoHCF, 1,20 V a 0,30 V, 5 mVs ⁻¹ . (b) Aspecto físico do filme fino de CoHCF. | 70 |
| Figura 28: Confirmação por CV filme fino CoHCF em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,40 V. Velocidade de varredura (a) 2 mVs ⁻¹ , (b) 5 mVs ⁻¹ , (c) 10 mVs ⁻¹ , (d) 20 mVs ⁻¹ | 71 |
| Figura 29: (a) Formação filme fino MnHCF, 1,20 V a 0,00 V, 5 mVs ⁻¹ . (b) Aspecto físico do filme fino de MnHCF. | 72 |
| Figura 30: Confirmação por CV filme fino MnHCF em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,40 V. Velocidade de varredura (a) 2 mVs ⁻¹ , (b) 5 mVs ⁻¹ , (c) 10 mVs ⁻¹ , (d) 20 mVs ⁻¹ | 73 |
| Figura 31: Formação Filme CuHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,150 V a 0,100 V, 5 mV.s ⁻¹ | 76 |
| Figura 32: Filme CuHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,10 V, 2 mV.s ⁻¹ | 77 |
| Figura 33: Filme CuHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,10 V, 5 mV.s ⁻¹ | 78 |
| Figura 34: Filme CuHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,10 V, 10 mV.s ⁻¹ | 78 |
| Figura 35: Filme CuHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,10 V, 20 mV.s ⁻¹ | 79 |
| Figura 36: Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, CuHCF 2 mV.s ⁻¹ | 80 |
| Figura 37: Formação Filme VHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,40 V, 5 mV.s ⁻¹ | 82 |
| Figura 38: Filme VHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,40 V, 2 mV.s ⁻¹ | 83 |
| Figura 39: Filme VHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,40 V, 5 mV.s ⁻¹ | 84 |
| Figura 40: Filme VHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,40 V, 10 mV.s ⁻¹ | 85 |
| Figura 41: Filme VHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,40 V, 20 mV.s ⁻¹ | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figura 42: Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, VHCF 2 mV.s ⁻¹ | 86 |
| Figura 43: Formação Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,12 V a 0,00 V, 5 mV.s ⁻¹ | 89 |
| Figura 44: Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,12 V a 0,00 V, 2 mV.s ⁻¹ | 89 |
| Figura 45: Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,12 V a 0,00 V, 5 mV.s ⁻¹ | 90 |
| Figura 46: Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,12 V a 0,00 V, 10 mV.s ⁻¹ | 90 |
| Figura 47: Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,12 V a 0,00 V, 20 mV.s ⁻¹ | 91 |
| Figura 48: Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, ZnHCF 2 mV.s ⁻¹ | 92 |
| Figura 49: Formação Filme CoHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,30 V, 5 mVs ⁻¹ | 94 |
| Figura 50: Filme CoHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,30 V, 2 mVs ⁻¹ | 94 |
| Figura 51: Filme CoHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,30 V, 5 mVs ⁻¹ | 95 |
| Figura 52: Filme CoHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,30 V, 10 mVs ⁻¹ | 95 |
| Figura 53: Filme CoHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,10 V a 0,30 V, 20 mVs ⁻¹ | 96 |
| Figura 54: Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, CoHCF 5 mV.s ⁻¹ | 97 |
| Figura 55: Formação Filme MnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,00 V, 5 mVs ⁻¹ | 99 |
| Figura 56: Filme MnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,40 V, 2 mVs ⁻¹ | 100 |
| Figura 57: Filme MnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,40 V, 5 mVs ⁻¹ | 100 |
| Figura 58: Filme MnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,40 V, 10 mVs ⁻¹ | 101 |
| Figura 59: Filme MnHCF por EQCM, em 4M H ₂ SO ₄ , 1,20 V a 0,40 V, 20 mVs ⁻¹ | 101 |
| Figura 60: Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, MnHCF 5 mV.s ⁻¹ | 102 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| Quadro 1: Aspectos importantes em diferentes tipos de baterias usuais. | 20 |
| Quadro 3: Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do CuHCF..... | 81 |
| Quadro 4: Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do VHCF. | 87 |
| Quadro 5: Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do ZnHCF..... | 93 |
| Quadro 6: Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do CoHCF..... | 98 |
| Quadro 7: Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do MnHCF..... | 103 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 OBJETIVOS | 17 |
| 2.1. Objetivo Geral | 17 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 17 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1. Baterias | 17 |
| 3.1.1. Tipos de Baterias Recarregáveis | 20 |
| 3.1.2. Baterias de Li-Ion | 21 |
| 3.1.3. Baterias de Inserção Iônica | 22 |
| 3.1.3.1. <i>Inserção/De-inserção de Prótons</i> | 23 |
| 3.2. Células Eletroquímicas | 25 |
| 3.3. Azul da Prússia (PB) e Análogos (PBAs) | 29 |
| 3.3.1. Formação de Filmes Finos de PB e PBAs | 31 |
| 3.4. Métodos de Caracterização | 32 |
| 3.4.1. Caracterização Estrutural | 32 |
| 3.4.1.1. <i>Difração de Raio-X (DRX)</i> | 32 |
| 3.4.1.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia Dispersiva em Energia (MEV-EDS)</i> | 33 |
| 3.4.1.3. Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 34 |
| 3.4.2. Caracterização Eletroquímica | 35 |
| 3.4.2.1. <i>Voltametria Cíclica (CV)</i> | 35 |
| 3.4.2.2. <i>Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (EQCM)</i> | 37 |
| 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 41 |
| 4.1. Síntese de Filmes Finos de Hexacianoferratos (HCF) | 41 |
| 4.1.1. Hexacianoferrato de Cobre (CuHCF) | 41 |
| 4.1.2. Hexacianoferrato de Vanadila (VHCF) | 42 |
| 4.1.3. Hexacianoferrato de Zinco (ZnHCF) | 42 |
| 4.1.4. Hexacianoferrato de Cobalto (CoHCF) | 42 |
| 4.1.5. Hexacianoferrato de Manganês (MnHCF) | 43 |
| 4.1.6. Armazenamento e cuidados | 43 |
| 4.2. Montagem Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (EQCM) | 43 |
| 4.3. Descrição do Direcionamento das Caracterizações | 45 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 45 |
| 5.1. Caracterização Estrutural dos Filmes Finos | 46 |
| 5.1.1. FTIR | 46 |
| 5.1.2. DRX | 47 |
| 5.1.3. MEV-EDS | 51 |

| | |
|--|-----|
| 5.2. Caracterização Eletroquímica dos Filmes Finos | 61 |
| 5.2.1. Voltametria Cíclica (CV) | 61 |
| 5.2.1.1. <i>CuHCF</i> | 62 |
| 5.2.1.2. <i>VHCF</i> | 65 |
| 5.2.1.3. <i>ZnHCF</i> | 67 |
| 5.2.1.4. <i>CoHCF</i> | 70 |
| 5.2.1.5. <i>MnHCF</i> | 72 |
| 5.2.2. Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (EQCM) | 74 |
| 5.2.2.1. <i>CuHCF</i> | 75 |
| 5.2.2.2. <i>VHCF</i> | 82 |
| 5.2.2.3. <i>ZnHCF</i> | 88 |
| 5.2.2.4. <i>CoHCF</i> | 93 |
| 5.2.2.5. <i>MnHCF</i> | 98 |
| 5.3. Abordagem Geral do Funcionamento da Inserção de Prótons Baseando-se nos resultados da EQCM | 103 |
| | |
| 6 CONCLUSÃO | 105 |
| | |
| 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS | 106 |
| | |
| REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO | 107 |

1 INTRODUÇÃO

O ser humano ao longo de seu desenvolvimento sempre esteve diante de desafios ocasionados pelo surgimento de novas tecnologias e juntamente a elas, novos desafios. Um dos principais problemas para as grandes inovações no campo técnico-industrial sempre estiveram principalmente atreladas as limitações energéticas impostas (LI; CHEN, 2017), seja pela própria tecnologia ou pela matriz energética utilizada.

Fontes de energia, dentre elas os combustíveis fósseis, hidroelétrica, eólica, nuclear sempre foram algumas das mais habitualmente utilizadas, entretanto por conta de fatores ambientais relacionados aos problemas que essas fontes podem causar, além da possibilidade de escassez, levam os cientistas a buscarem alternativas para lidarem com esses problemas.

Além disso, o clima, as estações do ano, os perigos relacionados a emissões de gases para atmosfera e subprodutos tóxicos levaram as grandes corporações a uma necessidade de avaliarem novas formas de fornecimento e também de armazenamento de energia (SILVA et al., 2019). Sendo o crescimento populacional um fator que cria a necessidade de maior consumo energético em conjunto da demanda por equipamentos cada vez mais tecnológicos que usufruem de alguma fonte de energia ou tipo de combustível, além de maiores demandas por produtos de consumo como o transporte, alimentos e afins, gera um novo desafio na cadeia produtiva (DEHGHANI-SANIJ et al., 2019).

A busca por desenvolvimento tecnológico, tendo em vista a sustentabilidade, redução nos impactos ambientais, gerou uma maior exploração no que se diz questão a fontes renováveis de energia. Isso levou a busca por melhorias nos dispositivos de armazenamento de energia devido a sua capacidade de conversão de energia elétrica em algum trabalho eletromecânico ou como o fornecimento para aparelhos eletroeletrônicos que desempenham variadas funções (SONG; CAIRNS; ZHANG, 2013). Visto isso, a comunidade científica cada vez mais se sente na responsabilidade pelo estudo, desenvolvimento e aprimoramento em dispositivos capazes de gerar e armazenar energia, buscando sistemas mais eficientes na conversão de energia, econômicos e seguros, sendo os mais importantes que vem se tornado mais presentes no cotidiano desde as últimas décadas, as células à combustíveis e as baterias, em que as que possuem o elemento lítio envolvido ganharam maior destaque desde sua implementação na década de 1990 pela Sony (SU; FU; MANTHIRAM, 2013).

A baterias do tipo Lítio-ion (Li-ion) são vistas como as mais promissoras, já sendo utilizadas na maiorias dos aparelho eletroeletrônicos, como celulares e notebooks, além de

melhores candidatas na implementação de carros elétricos e dispositivo de armazenamento de modo geral devido à sua elevada densidade de energia quando comparada a outras baterias usualmente aplicadas como baterias a base de Zn e Ni (DEHGHANI-SANIJ et al., 2019).

Alguns materiais envolvidos nas baterias Li-ion usadas nos cátodos são os óxidos de LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e LiFePO_4 , e esses foram os que mais ganharam destaque nas últimas décadas, entretanto algumas novos óxidos como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ vem sendo trabalhados, além de estudos envolvendo Li-O_2 e Li_2S que aparecem cada vez mais na literatura, além de vários outros materiais estudados por cientistas (DEHGHANI-SANIJ et al., 2019; HEISKANEN; KIM; LUCHT, 2019; LI; CHEN, 2017; ROWDEN; GARCIA-ARAEZ, 2020; SONG; CAIRNS; ZHANG, 2013).

Apesar do uso frequente das baterias de Li-ion e outros tipos impulsionadas pelas inovações industriais ao longo do tempo, alguns exemplos como as baterias de Na-S e Ni-Zn, muitos desses sistemas de armazenamento possuem problemas atrelados à sua construção, como a presença de metais pesados como Ni, Cd, Co além das soluções utilizadas que se concentram na utilização de eletrólitos orgânicos que possuem problemas de toxicidade e facilidade em inflamabilidade, o que aumenta o risco de acidentes indesejados em caso de falhas no projeto da construção desses sistemas, além é claro nos cuidados extras associados ao descarte desses sistemas de armazenado quando sua capacidade de eficiência se perde com o uso ao longo do tempo (GOODENOUGH, 2011).

Um tipo de sistema de armazenamento de energia que vem ganhando atenção pela sua versatilidade de construção, capacidade de envolvimento de infinitas espécies eletroquímicas, baixo custo e segurança, são as baterias de meio aquoso, que também são conhecidas como ARIBs (*Aqueous Rechargeable Ion Batteries*) (YANG et al., 2022). Esse tipo de sistema eletroquímico permite o uso de soluções cujo eletrólito consiste em uma solução aquosa com a presença de espécies iônicas que irão atuar em um certo pH fornecendo um potencial para a célula. Segundo estudos, esses tipos de célula podem atingir densidades de energia da ordem de 50 Wh.kg^{-1} a 100 Wh.kg^{-1} , com densidade de potência da ordem de 1000 W.kg^{-1} a 5000 W.kg^{-1} , competindo diretamente com baterias Li-ion que tem a ordem de densidade de energia de 75 Wh.kg^{-1} a 200 Wh.kg^{-1} e de potência de 75 W.kg^{-1} a 300 W.kg^{-1} (ZHOU et al., 2021).

Um material que ganhou destaque desde o aprofundamento em seus estudos realizados por Neff em 1970, são os materiais conhecidos como azul da Prússia (PB) e seus análogos (PBAs). Assim como o Li que está muito associado a mecanismos de inserção iônica, o azul da Prússia aparece como um material com um potencial interessante de aplicação em mecanismos

de inserção iônica. Suas características principais estão associadas à sua vasta possibilidade de incorporação de diferentes metais na sua estrutura nos processos de síntese, além da sua rede cristalina que permite a incorporação de metais durante processos eletroquímicos em estudos envolvendo inserção iônica. Sua fórmula geral pode ser representada por $A_xM'_{x2}[M(CN)_6]_y \cdot H_2O$, em que M' é o metal inserido na estrutura, M metal componente do sal de cianeto e A um cátion mono ou multivalente que está associado as trocas iônicas envolvidas nos diferentes sistemas eletroquímicos (YAGI et al., 2014). Tal material será discutido mais profundamente neste trabalho, juntamente de seus objetivos e motivações, porém estudos prévios na literatura já mencionam propriedades interessantes nesses materiais capazes de competir diretamente com baterias já estabelecidas como as de Li-ion, alcançando capacidades de potência específica da ordem de 170 mAh.g^{-1} que varia de acordo com o PBA sintetizado e sistema, atingindo potenciais de aproximadamente 2,7 V, enquanto sistemas envolvendo o Li que chegam a atingir potenciais em torno de 3,0 V (WANG et al., 2018).

Todos os materiais e tipos diferentes de baterias durante seu processo de pesquisa e desenvolvimento passam por grandes análises que englobam dentre as mais variadas técnicas eletroquímicas e de caracterização físico-química. Algumas consideradas essenciais na parte eletroquímica são sempre utilizadas como a Voltametria Cíclica ou a Voltametria de varredura linear, ambas com suas diferentes aplicabilidades e métodos, além de outras técnicas como a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Cronoamperometria, Cronopotenciometria.

Na caracterização físico-química, técnicas como a Microscopia de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva, Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier, Difração de raios-X, além outras que podem ser utilizadas de acordo com a aplicação e necessidades

Uma outra técnica conhecida, geralmente usada para estudos específicos de gravimetria, a Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (EQCM), possui características interessantes por ser uma técnica capaz de oferecer dados complementares e relevantes com relação a aspectos difusivos de espécies eletroquímicas e à deposição de espécies no eletrodo como forma de avaliar o comportamento das reações redox. Visto isso, o presente trabalho tem como proposta um estudo de células eletroquímicas baseadas no comportamento de baterias de inserção iônica a partir da inserção/de-inserção de prótons, verificando a relevância da aplicação de técnicas como EQCM em conjunto de outras técnicas eletroquímicas, como à própria CV como forma de comprovar sua eficácia na aquisição de informações pertinentes no estudo de cátodos baseados em filmes finos de PBAs de modo a aprofundar os estudos

científicos a cerca desses materiais, em baterias de inserção de prótons e compreensão dos mecanismos envolvidos.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Por meio das técnicas de Voltametria Cíclica (CV) e da Microbalança à Cristal de Quartzo (EQCM), realizar o estudo e caracterização de filmes finos à base de análogos de azul da Prússia (PBAs), estudando seu comportamento como cátodos de inserção de prótons, gerando uma abordagem capaz de propor seus mecanismos reacionais como forma de verificar a importância do uso dessas técnicas no campo da eletroquímica na obtenção de informações de valor sobre tais materiais e comportamento.

2.2. Objetivos Específicos

Desenvolver uma metodologia de eletrodeposição dos filmes finos no cátodo à base de PBAs por meio da CV; Entender os processos de inserção/de-inserção de prótons em meio 4M H₂SO₄, por meio da EQCM; Compreender e propor os mecanismos de inserção iônica em meio aquoso para os filmes finos à base de PBAs de acordo com o comportamento de entrada e saída de espécies durante os processos redox pela EQCM; Entender a importância desses materiais e seu potencial para futuras aplicações na indústria.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Baterias

Baterias podem ser definidas como dispositivos capazes de realizar a conversão de energia proveniente de reações químicas envolvendo espécies eletro carregadas em energia elétrica devido ao fluxo de carga presente. As baterias em seus diferentes tipos podem ser caracterizadas em duas categorias, as primárias e secundárias (DEHGHANI-SANIJ et al., 2019).

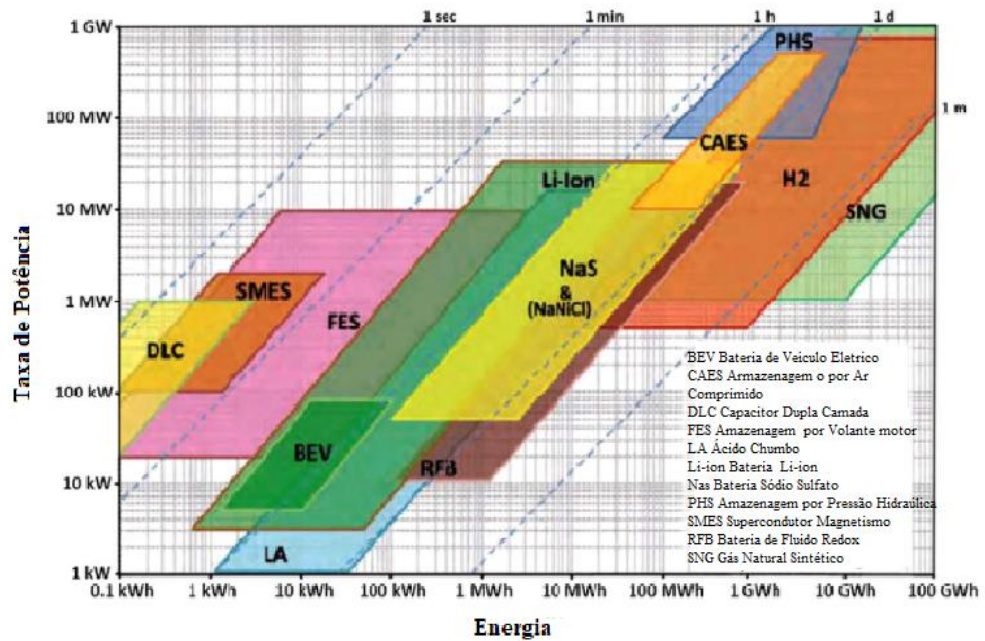
As primárias entram como baterias de uso único, não sendo possíveis de sofrerem

ciclos de carga/descarga respectivos, sendo alguns exemplos as de Zn/MnO₂, Zn/Ag₂O, Li/SO₂ entre outras (DEHGHANI-SANIJ et al., 2019). Elas também são muito apresentadas nos estilos conhecidos em tamanhos como AA e AAA. Em contrapartida, as secundárias entram como os dispositivos capazes de serem recarregáveis, possuindo os chamados ciclos de vida, e são os tipos de baterias mais presentes no cotidiano das pessoas devido sua importante autonomia e vida útil. Alguns exemplos delas são Ni-Cd, Li-ion e Ni-hidreto metálico (GRYGAR et al., 2002).

Segundo LEUNG et al., 2012, as baterias se enquadram como um dos tipo de sistemas de armazenamento de energia (ESSs) e independentemente da aplicação desejada, elas devem satisfazer vários critérios como: capacidade de curto e longo prazo, taxa de conversão, custos para armazenamento, número de ciclos de vida com alta eficiência e segurança. Todavia, apesar das vantagens das baterias com relação ao processamento energético visto sua capacidade de armazenamento, busca-se cada vez mais uma relação sustentável ao meio ambiente, conveniência e confiabilidade nesse tipo de dispositivo, havendo então desvantagens que são cada vez mais exploradas, visando minimizá-las como necessidade por materiais não abundantes (exemplo: Co e Li), baixa densidade energética, dentre outros fatores (GUPTA et al., 2011).

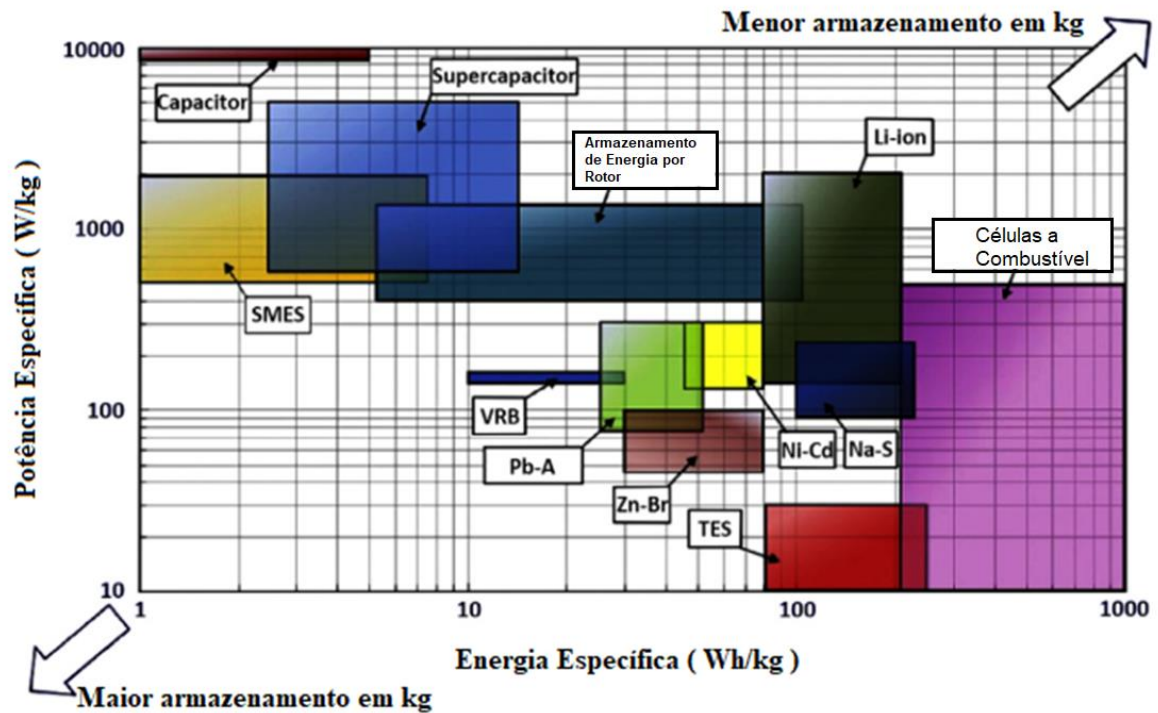
A Figura 1, apresenta um gráfico comparativo entre diferentes ESSs em uma relação entre taxa de potência e a energia fornecida. Enquanto a Figura 2, apresenta uma relação comparativa entre potência específica e energia específica, demonstrando uma comparação entre vários tipos de baterias comumente usadas.

Figura 1 – Comparação entre diferentes tipos de ESS's em relação a taxa de potência e energia fornecida.



Fonte: Adaptado (DEGHANI-SANIJ et al., 2019)

Figura 2 – Comparativo entre Potência Específica vs. Energia Específica entre diferentes tipos de baterias.



Fonte: Adaptado (DEGHANI-SANIJ et al., 2019)

Ao repararmos nas relações propostas, que seguem o modelo de gráfico de Ragone que existem grandes variações como um todo em relação a capacidade de fornecimento de energia

entre os diferentes tipos de sistema, e ao mesmo tempo, existe a dificuldade em encontrar um sistema que tenha a melhor relação em todas as variáveis, mas existem opções que chegam a terem um valor satisfatório.

3.1.1. Tipos de Baterias Recarregáveis

Dentre as diferentes baterias com capacidade de serem recarregadas, ou também chamadas de secundárias, desde sua implementação, diversos materiais foram implementados com diversas ligas ou eletrodos. O Quadro 1 sintetiza de algumas características de alguns tipos de baterias capazes de passarem por diversos ciclos, comparando seus aspectos principais e, também os problemas geralmente relacionados as suas constituições.

Quadro 1 – Aspectos importantes em diferentes tipos de baterias usuais.

| Bateria | Densidade de Energia (Wh.kg⁻¹) | Ciclos de Vida | Pontos Positivos | Pontos Negativos |
|-----------------|--|-----------------------|--|--|
| Ácido-Pb | 30 - 50 | 300 – 500 | Custo reduzido; Abundância de matéria prima | Baixo Ciclo de vida, baixa densidade de energia, Pb tóxico |
| Li-íon | ~ 75 | 500 – 3000 | Alta densidade de energia, eficiência e ciclos de vida | Alto custo, escassez de Li |
| Ni-Cd | ~ 50 | ~ 1500 | Boa densidade de energia | Baixo ciclo de vida, Cd tóxico |
| Ni-Fe | 30 – 50 | ~ 2000 + | Abundância de matéria prima | Autodescarga, baixa densidade de energia |
| NiMH | 50 – 80 | 500 – 800 | Boa densidade de energia | Baixo ciclo de vida |

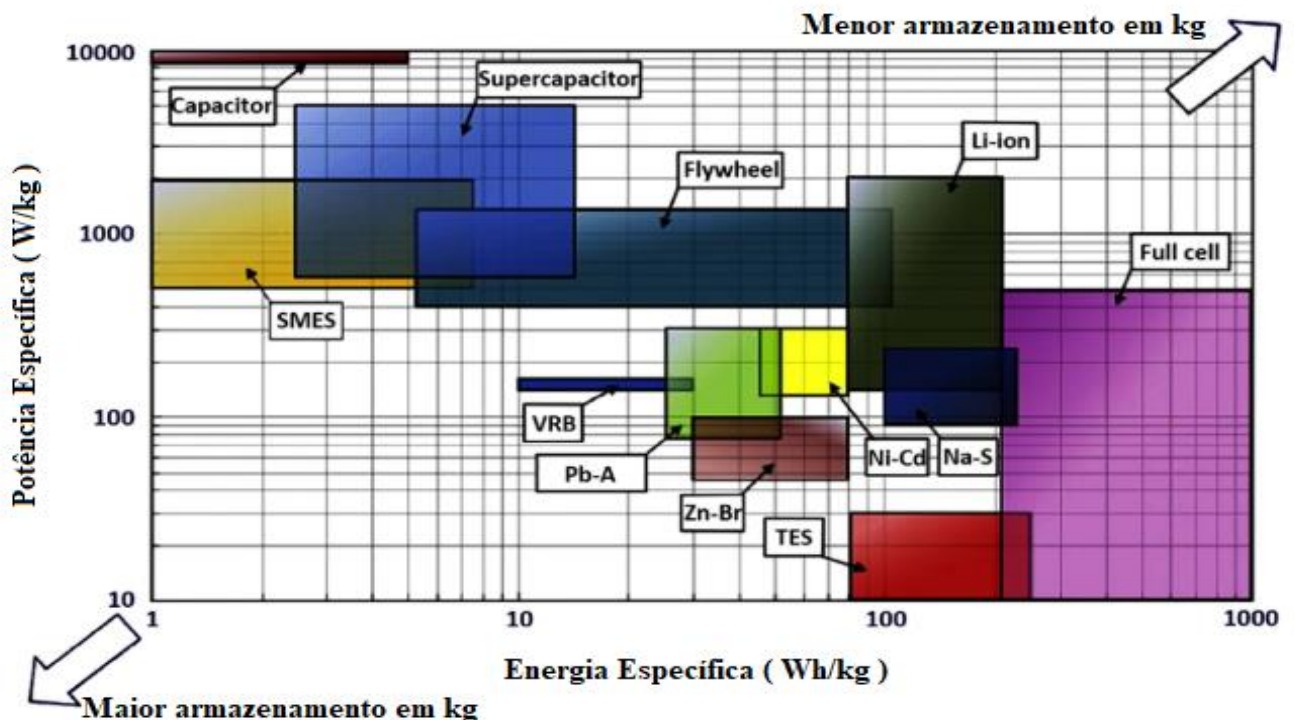
Fonte: Adaptado (COSTA, 2020)

3.1.2. Baterias de Li-Ion

Na década de 1990, introduzido pela Sony, as primeiras baterias de Li-ion foram introduzidas no mercado sendo aplicadas em dispositivos eletrônicos portáteis. Junto disso, nos dias atuais, elas surgem como principal promessa do futuro para utilização em carros elétricos (SU; FU; MANTHIRAM, 2013).

Atualmente elas se destacam pela sua elevada densidade de energia quando em comparação a outros tipos de baterias, aparecendo mais em materiais de cátodos de inserção, tendo alguns exemplos como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e LiFePO_4 . O processo geral em que ocorre o processo de movimentação do íon Li^+ no eletrólito que se enquadra também em outras baterias do tipo Metal-ion são representadas pela Figura 3.

Figura 3 – Esquema geral de movimentação de cargas em baterias metal-ion em processos de (a) descarga, (b) carga.

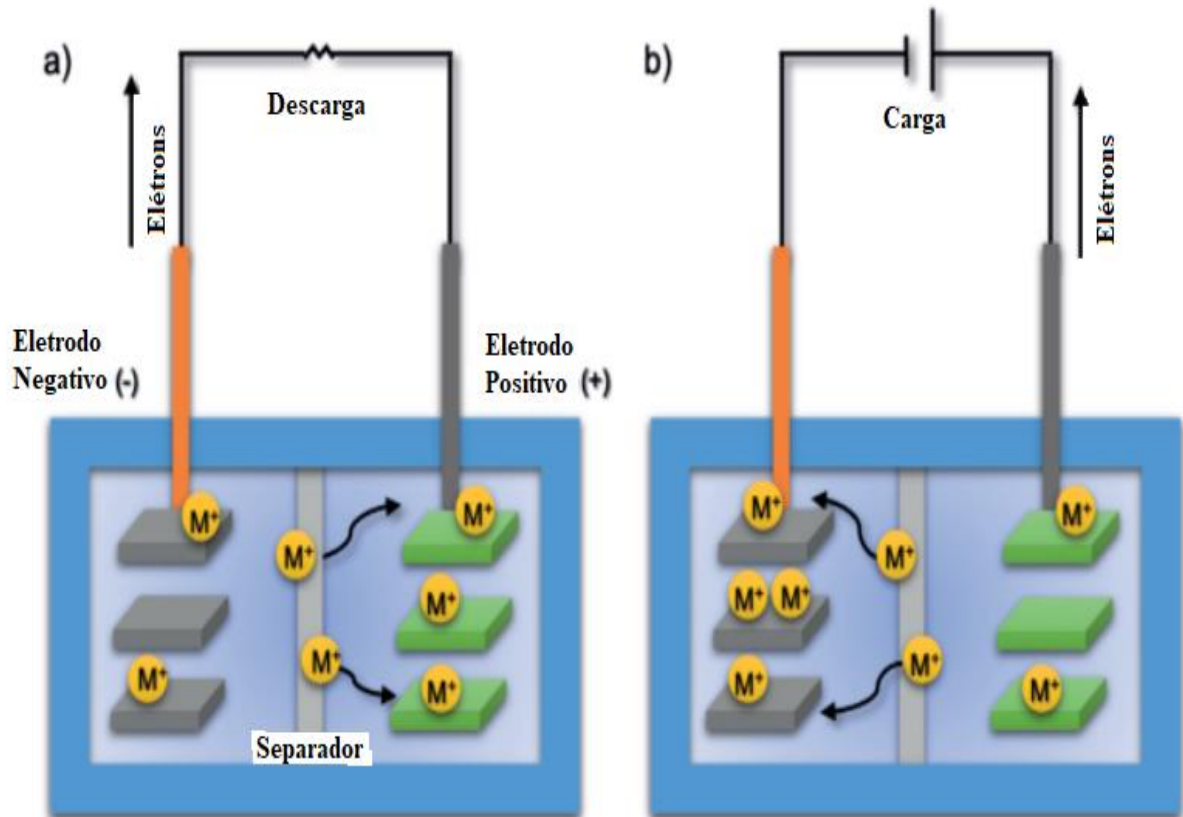


Fonte: Adaptado (MARTINS et al., 2020)

Os processos redox que ocorrem com relação ao Li e os eletrodos, sendo o cátodo o

eletrodo positivo e o anodo o eletrodo negativo. Na Figura 4, temos uma representação direta exemplificando o modelo geral dos processos redox Metal-ion, para íons Li^+ .

Figura 4 – Representação de movimentação de cargas em baterias Li-ion.



Fonte: (COSTA, 2020)

De acordo com SU; FU; MANTHIRAM, 2013, células de Li-ion chegam a apresentar em média de 2 a 3 vezes maior quantidade de energia por unidade de massa (~ 100 Wh/kg) e volume (~ 240 Wh/L) que outros tipos como Pb-ácido e Ni/Cd. Além disso, a disposição utilizada na estruturação ao formato da célula, como em células cilíndricas e células prismáticas, influenciam diretamente na taxa de fornecimento de corrente, variando em torno de ~ 1100 mAh para os tipo cilíndricas e ~ 500 mAh para prismáticas.

3.1.3. Baterias de Inserção Iônica

Assim como as baterias de Li-ion previamente descritas neste trabalho, existem outros tipos de baterias que envolvem o mesmo tipo de sistema de funcionamento. Elas podem envolver cátions

multivalentes ou monovalentes de acordo com interesse do estudo e aplicação. Dois exemplos dessa extensa gama de sistemas estão as baterias de Zn-Ion e as de Na-ion por exemplo. E além delas, vários diferentes tipos de cátions podem estar envolvidos nos mecanismos de diferentes tipos de trabalho. O cátions podem ser monovalentes, sendo alguns mais comuns o hidrogênio, sódio e potássio e outros multivalentes como o magnésio, alumínio, cálcio, cobre e zinco (ZHANG; HASA; PASSERINI, 2018; PARK; YAGHOOBNEJAD ASL; MANTHIRAM, 2020; ZHIWEI et al., 2020) .

Diferentes tipos de sistemas de inserção surgem principalmente devido a busca por diferentes sistemas de inserção iônica que possam ser capazes de competir as convencionais estabelecidas, como por exemplo as de Li-ion, por alternativas que cheguem próximas a seu desempenho ou a ultrapassem, dependendo do tipo de aplicação a qual um projeto será destinado. Com isso, um dos tipos de sistemas principais que vêm surgindo nos tempos atuais são as baterias iônicas recarregáveis de meio aquoso (em inglês: *Aqueous Rechargeable Ion Batteries – ARIBs*) e um dos materiais que despertam grande interesse dos pesquisadores são o Análogos de Azul da Prússia (PBAs), (TIAN et al., 2022).

O PBAs que serão mais bem discutidos ao longo deste manuscrito, despertam esse interesse dos pesquisadores por possuírem características como sua excelente estrutura, mostram-se interessantes por serem capazes de operar em elevados potenciais devidos a sua rede cristalina com considerável presença de espaços vazios em seus interstícios e outros pontos interessantes de discussão.

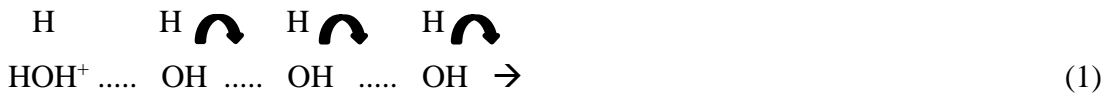
3.1.3.1. Inserção/De-inserção de Prótons.

Dentre os diferentes tipos de inserção iônica, uma espécie que ganha grande destaque é a inserção de prótons (H^+), principalmente quando se discute sobre as baterias envolvendo meio aquoso. Pelo fato de meio aquosos, considerando essencialmente meios ácidos, possuírem elevada concentração de íons H^+ , juntamente com suas características como seu tamanho, que o leva a facilmente adentrar nas vacâncias presentes em diferentes compostos, além é, claro da própria natureza do eletrólito que é um facilitado no transporte das espécies H^+ .

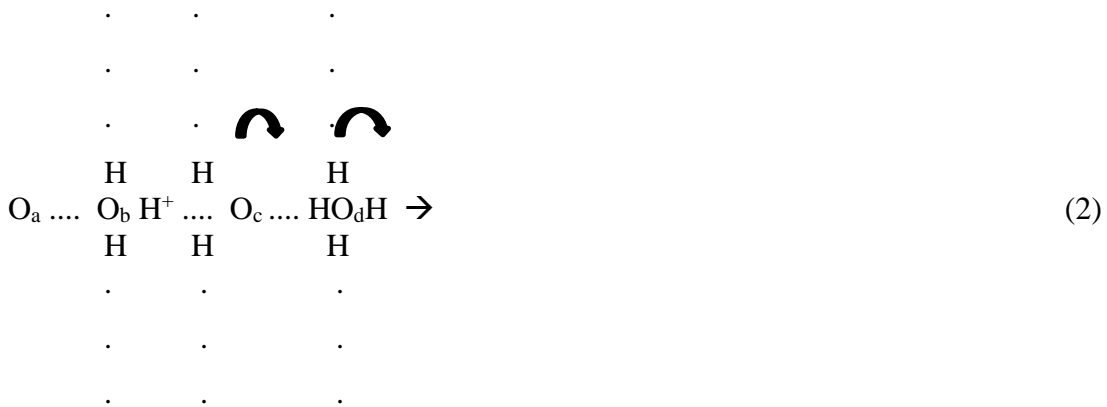
Apesar da grande atenção diante dos tipos de baterias de inserção de prótons, outro debate ocorre diante de como o mecanismo de transporte dessas espécies realmente funciona, e mesmo atualmente existem dúvidas sobre como de fato melhor se poderia descrever esse transporte devido as diversas possibilidades e incertezas sobre seu funcionamento. Com isso,

diversos autores, com base em investigações procuram reduzir essas incertezas e um dos mecanismos mais conhecidos e discutidos foi apresentado por Grotthus.

Em um trabalho de revisão escrito por Agmon (1995), o autor introduz o conceito do mecanismo de Grotthus com base em uma linha do tempo sobre as ideias acerca de mecanismos envolvendo no transporte de H^+ . Uma primeira ideia surge da proposta de que a mobilidade prototípica ocorreriam por um campo induzido em rotação das moléculas de água. Isso quer dizer que um íon hidrônio ao encontrar uma molécula, teria o H^+ “saltando” entre as moléculas que estivessem próximas sendo então encaminhado ao longo de “campo aquoso”, isso pode ser exemplificado pelo Esquema 1.



A segunda proposta seria que as moléculas de água formariam uma rede ordenada com interações intermoleculares em que um hidrogênio de cada hidrônio seria passado ao longo dessa rede, formando novas cargas positivas mostrado no Esquema 2.



Com base nessas evidências, o mecanismo de Grotthus, poderia ser explicado como uma quebra na ligação do hidrogênio que seria solvatada pelas moléculas ao redor a partir de uma rede, em que moléculas coordenadas de H_3O^+ , formariam uma rede única de cátions do tipo $H_6O_4^+$ (Eigen) e $H_5O_2^+$ (Zundel). Assim, os íons H^+ seriam transportados e solvatados pelas redes de “cátions aquoso”, gerando um mecanismo de transporte iônico. Isso leva, portanto, a considerar os mecanismos envolvendo transporte de H^+ em baterias de inserção, tanto na parte investigativa dos mecanismos envolvidos, quanto pelas características pertinentes de seu funcionamento que agregam informações importantes para o desenvolvimento de sistemas para

aplicações futuras.

Apesar do mecanismo do Grotthus se um mecanismo bem definido que aparece em diversos estudos envolvendo a compreensão do funcionamento do transporte de prótons no eletrólito, em fenômenos que envolvem a entrada e espécies dentro de estruturas de materiais como os próprios PBAs, ainda existem dúvidas sobre o transporte de cargas envolvendo o íon H_3O^+ , nas cavidades da estrutura, devido ao tamanho das redes de solvatação. De qualquer forma, uma ideia aceita é que ocorreria um mecanismo conhecido como veicular em que as espécies hidrônio fariam a função do transporte desses prótons dentro da estrutura pelo tamanho reduzido e mobilidade no meio, havendo esse intercâmbio entre as movimentações iônicas no “*bulk*” e dentro de um filme fino do material.

3.2. Células Eletroquímicas

Células eletroquímicas, seja qual for o tipo de sistema envolvido, consiste basicamente em dois eletrodos (um cátodo e um ânodo), inseridos em uma solução chamada de eletrólito. Por meio da ligação dos eletrodos à um circuito externo, a movimentação de corrente é possibilitada, isso gera uma movimentação dos íons presentes em solução gerando as conhecidas reações redox (COSTA, 2020).

Um terceiro eletrodo pode também estar presente, ele é conhecido como eletrodo de referência, é um dispositivo usado em eletroquímica para medir o potencial de uma célula eletroquímica ou sistema de interesse em relação a um potencial de referência estável. Os eletrodos mais comumente conhecidos são o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) ou eletrodo normal de hidrogênio (NHE), eletrodo de calomelano saturado (SCE) e eletrodo de prata-cloreto de prata (DOUGLAS A. SKOOG, 2008).

Em processos redox, que ocorrem de forma espontânea, isto é, sem precisar da aplicação de uma corrente – variação negativa da energia de Gibbs – existem relações matemáticas desenvolvidas para a determinação de potencial envolvendo as células eletroquímicas. Primeiramente, é estabelecido o termo de atividade (a_x) que se obtém pelo produto da concentração de uma espécie $[X]$ e um coeficiente de atividade (γ_x) que representa uma relação entre a quantidade de soluto na solução, em que, em exemplos gerais esse valor se aproxima da unidade pela consideração de solução ideal (DOUGLAS A. SKOOG, 2008).

A partir de uma reação química envolvendo reagentes e produtos, pelo quociente das atividades dos produtos pelo reagente, chega-se ao quociente de atividade (Q), que para uma

reação em equilíbrio Q se torna a constante de equilíbrio (K) para uma dada reação global, a energia de Gibbs da reação será definida pela diferença entre a reação no instante de sua ocorrência e ao atingir o equilíbrio, definida pela Equação 1.

$$\Delta G = RT \ln \frac{\text{produtos} \prod a^n}{\text{reagentes} \prod a^n} - RT \ln \frac{\text{produtos} \prod a^n (eq)}{\text{reagentes} \prod a^n (eq)} = RT \ln Q - RT \ln K = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (1)$$

O potencial da célula E_c também se relaciona diretamente com a energia livre de Gibbs, em que F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons envolvidos na reação, Equação 1. Além disso, o potencial padrão da célula E_c^0 , que representa o potencial em relação a um referencial quando a reação está em equilíbrio é dado pela Equação 2 e Equação 3, em que por sua manipulação matemática, alcançamos a Equação 5.

$$\Delta G = -nFE_c \quad (2)$$

$$E_c^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (3)$$

Dessa por forma, por meio de simplificação, chega-se na equação base da eletroquímica para cálculo de potenciais de diferentes células, a equação de Nernst, Equação 4.

$$E = E_c^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{produtos} \prod a^n}{\text{reagentes} \prod a^n} = E_c^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{espécie oxidada} \prod a^n}{\text{espécie reduzida} \prod a^n} \quad (4)$$

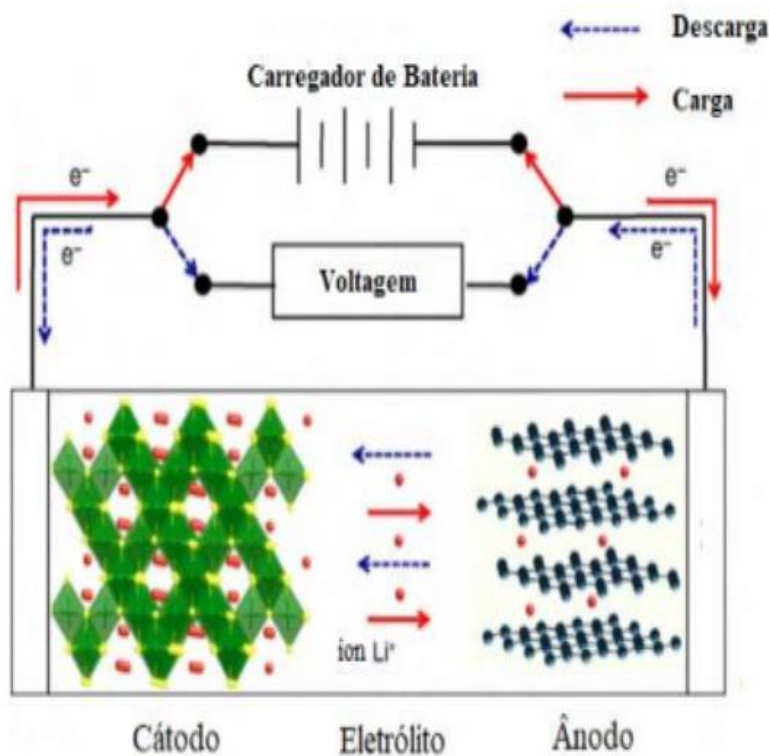
Por fim para o cálculo do potencial de uma célula, usa-se a relação entre o potencial da célula em termos dos potenciais dos eletrodos para cada meia reação envolvida, Equação 5.

$$E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo} \quad (5)$$

Nas reações de oxidação e redução que ocorrem em uma célula avaliando um processo onde as reações ocorrem na própria solução, no cátodo (+) temos o processo de redução de uma espécie X e no ânodo (-) a oxidação de uma espécie Y . Durante o processo, elétrons transitam entre os orbitais moleculares de uma espécie, nisso, para o processo de redução, o orbital de valência recebe um novo elétron, e para o processo de oxidação, um orbital ocupado

cede um elétron para a solução (ROGERS et al., 2001). A Figura 5 mostra de uma forma direta esse processo descrito de maneira geral em pares redox quando avaliada a energia dos orbitais moleculares das espécies oxidadas ou reduzidas quando avaliada essas transições energéticas devido a participação de elétrons nas espécies envolvidas no meio quando a reação é dada em solução.

Figura 5 – Representação de ocupação de orbitais moleculares eletrodos/solução, (a) redução, (b) oxidação.



Fonte: Adaptado (ROGERS et al., 2001)

Também é importante ressaltar que em baterias, quando pensamos nos tipos que envolvem eletrodos sólidos envolvendo um material de interesse, durante processos de carga e descarga, o valor do potencial sofre alterações. Devido aos ciclos, os íons envolvidos na reações redox, alteram a eficiência das reações na interface do eletrodo, de modo a alterar a eficiência das estruturas formadas nos processos, desse modo, com o passar do tempo, a possibilidade de ocupação total das regiões ativas se reduz (COSTA, 2020). Uma forma de quantificar esse comportamento é avaliar o potencial de circuito aberto (V_{oc}) que estabelece uma relação entre os potenciais químicos do cátodo (μ_c) e do ânodo (μ_a), o número de elétrons envolvidos (z), e

a carga eletrônica (e^-), dada pela Equação 6.

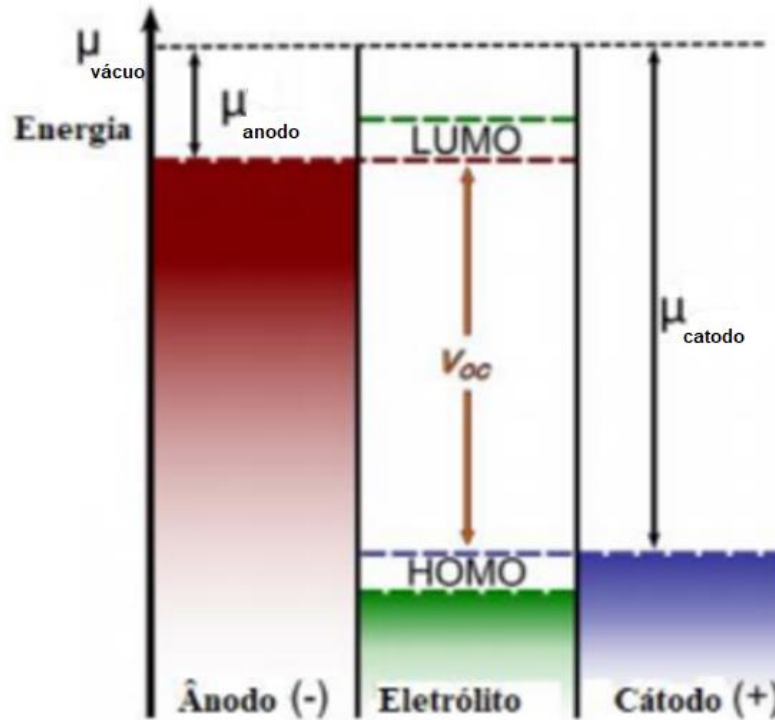
$$V_{oc} = \frac{\mu_c - u_a}{ze^-} \quad (6)$$

A eficiência de operação de um bateria, visando sua maior eficácia nos processos, necessariamente, as reações do cátodo e ânodo precisam ocorrer sem que reações indesejadas ou paralelas ocorram, isso depende diretamente do eletrólito usado na solução, que pode sofrer alguns processos de reação (MARTINS et al., 2020).

Os estados de energia dos orbitais do eletrólito conhecidos como HOMO (orbital molecular mais alto ocupado – highest occupied molecular orbital) e LUMO (orbital molecular mais baixo ocupado – lowest occupied molecular orbital), dizem questão as faixas de energia em que um meio pode atuar a partir da escolha dos cátodos e anodos, em que, ao atingir certo nível energético, tem sua reação favorecida em relação ao eletrodo favorecida. Na linguagem da eletroquímica significaria que uma solução destinada inicialmente para ser usada como eletrólito, passa a se comportar como ânodo, ou cátodo. Com isso, tomando como base a Equação 8, para manter uma estabilidade adequada do eletrólito em baterias, o V_{oc} deve se encontrar no intervalo entre essas faixas. Para eletrólitos aquosos, como foi investigado nesse manuscrito, usualmente pela faixa do pH e potencial, sua região de estabilidade de se encontra em torno de 0,0 V à 1,23 V (COSTA, 2020). Isso é exemplificado pela Figura 6.

Figura 6 – Diagrama de níveis energéticos relaciona orbitais HOMO e LUMO ao potencial de reação nos

eletrodos.



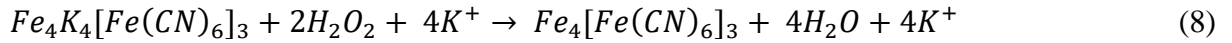
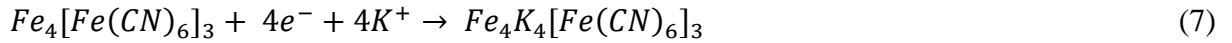
Fonte: Adaptado (COSTA, 2020)

3.3. Azul da Prússia (PB) e Análogos (PBAs)

Os materiais a base de azul da Prússia (PB) e seus análogos (PBAs) veem sendo constantemente estudados devido as suas diferentes propriedades que despertam o interesse da comunidade científica.

Os PBA têm a capacidade de atuarem em diferentes níveis de pH e operar reversivelmente em diferentes eletrólitos sem sofrer decomposição e em sua síntese é possível de formar análogos com diferentes estruturas e elementos. Além disso, os PBAs são aplicados em eletrocromismo, eletrodos de íons seletivo, baterias e eletrocatalise Todos esses fatores mostram o potencial desse material de ser amplamente estudado (YAGI et al., 2014).

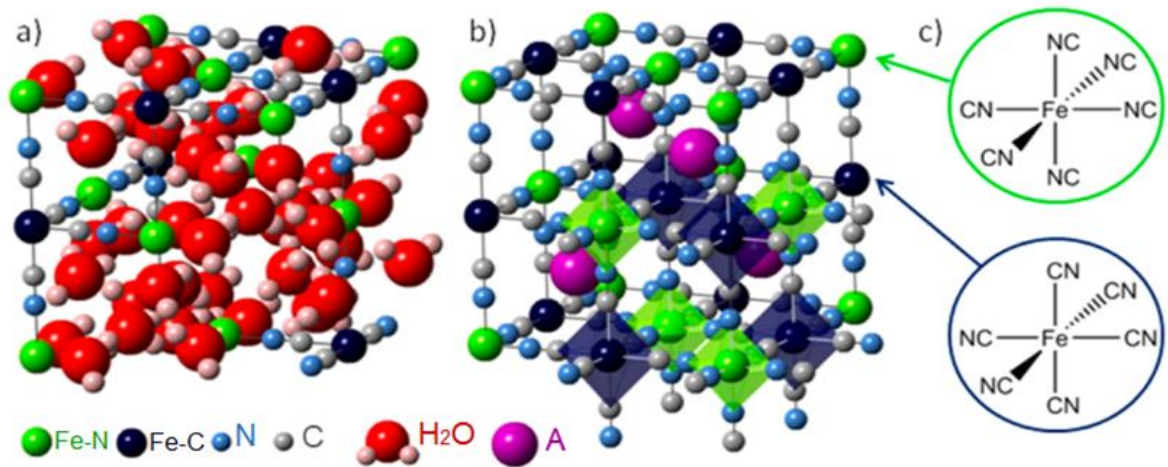
O PB também é conhecido como hexacianoferrato de ferro (III) – HCF – de tom azulado quando em solução. Porém, quando em contato com mediadores como peróxidos e sob sobrepotenciais negativos, ocorre a formação do branco da prússia (PW), mostrada nas Equação 7 (formação PW) e Equação 8 (redução em filme de PB), (SANTOS et al., 2012).



Seu desenvolvimento tem registro no final dos anos 1970, em estudos realizados por Neff, responsável por aprofundar na capacidade de atuação do material na área da eletroquímica, alavancando sua pesquisa. Outros tipos de hexacianoferratos também são comuns, e são denominados de PBAs. Geralmente, sua fórmula estrutural $A_xM[M'(CN)_6]_z \cdot nH_2O$, sendo M um metal com capacidade de diferentes coordenações como Fe, Ni, Ti, M' o Fe, e A um cátion monovalente como ions Li^+ e H^+ . Essas diferentes possibilidades de íons de diferentes naturezas e geometrias, geram a formação de materiais com diferentes características (COSTA, 2020), potenciais eletroquímicos, interações com soluções, cinéticas distintas na formação de materiais em sistemas eletroquímicos e afins.

A Figura 7, apresentada logo abaixo apresenta de maneira bem definida a estrutura cristalina do Azul da Prússia, que em processos de formação de Análogos de Azul da Prússia, essa mesma estrutura é mantida, com a diferente de substituições em alguns sítios do Fe pelo metal de transição M de interesse. Pela estrutura, é possível perceber um “Framework” aberto e estável no material, com regiões bem definidas onde nas suas vacâncias estão presentes moléculas de água intersticiais, o que o torna um material interessante em aplicações envolvendo baterias aquosas, além da possibilidade de inserção de diferentes espécies pelos espaços ainda livres dentro da sua estrutura que permitem entrada de espécies iônicas de diferentes tamanhos, sendo elas positivamente ou negativamente carregadas (HEGNER, F. MASCAROS, J. LÓPES, N. 2016). Além disso, as reações eletroquímicas não envolvem diretamente o material, sendo assim não há um desgaste ou decomposição do PBAs em condições ideais para a estabilidade do material, o que chama ainda mais atenção com relação a seus aspectos.

Figura 7 – Representação da Estrutura Cristalina do Azul da Prússia e seu open "Framework".



Fonte: Adaptado HEGNER, F. MASCAROS, J. LÓPES, N. (2016)

Em um estudo desenvolvido por JAYALAKSHMI; SCHOLZ, 2000, usando de matriz a base de zeólita para formar PBAs, ele observou capacidade de intercalação de íons K^+ e concluiu que por deposição, a reversibilidade do sistema eletroquímico estudado chegaria da ordem de 10^5 ciclos.

Já COSTA, 2020, desenvolveu hexacianoferratos de cobre (CuHCF) e vanadila (VOHCF) de modo a estudar a capacidade desses materiais de operarem em solução aquosas ácidas em mecanismos de inserção de prótons, chegando a obter resultados com potencial de aplicação por seu desempenho energético e cíclico. E juntamente a isso, Yagi et al., (2015) realizaram um estudo eletroquímico em PBA a base de CuFe, e com a utilização de EQCM determinaram que o CuFe-PBA era um material ativo para baterias a base de Mg.

3.3.1. Formação de Filmes Finos de PB e PBAs

Para a construção de cátodos, além de cátodos metálicos e de grafite, muitos cátodos são elaborados a partir de materiais eletroativos depositados de diferentes maneiras sobre um suporte quando se busca uma melhor homogeneidade do material depositado. A formação de filmes finos acaba sendo a melhor solução e geralmente é feita de duas maneiras, sendo a segunda tecnicamente mais interessante e vem sendo cada vez mais estudadas em trabalhos de maior investigação.

A primeira forma é realizada a partir de uma solução, geralmente preparada com a

mistura de solventes orgânicos ao analito de interesse. Essa mistura é depositada sobre o eletrodo, e espera-se a evaporação dos solventes, restando apenas um filme formado, como feito em Nilsson; Björefors; Robinson (2013). Segundo Paik et al., 2000, esses filmes devem ser estáveis, e bem colocados sobre o eletrodo de modo e serem usados nas reações por longos períodos na reação de interesse. A segunda forma, tecnicamente mais interessante e vem sendo cada vez mais estudada em trabalhos de maior investigação como apresentado no estudo de Abuzalat et al., (2019), é realizada pelo uso de voltametria cíclica, se dando pela aplicação de um potencial elétrico, sendo em pulsos, polarização e outros modos, de maneira a obter a melhor deposição do material para a reação de interesse. Além disso, a deposição de filmes finos pode ser acompanhada da EQCM, Microbalança Eletroquímica à Crystal de Quartz, técnica que permite controlar e determinar de maneira quantitativa a quantidade do material depositado além da espessura do filme formado (MORITA et al., 2006; YAGI et al., 2014).

Para este trabalho, a formação de filmes PBAs, será por meio de adaptações de um estudo realizado por Liu; Dong, (1997) e outros autores com metodologias pertinentes ao desenvolvimento do trabalho. O meio eletrolítico usado para estudo foi uma solução de 4M H_2SO_4 , em que a acidez do meio afetará diretamente na capacidade de atuação dos filmes que atuaram em potencial próximo de 0,20 V a 1,10 V em velocidades na ordem de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ por CV, sendo que as reações se dão geralmente no caso dos materiais em torno de 0,45 V e 1,20 V dependendo do tipo de filme formado.

3.4. Métodos de Caracterização

3.4.1. Caracterização Estrutural

3.4.1.1. Difração de Raio-X (DRX)

A DRX é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas muito difundida e de ampla utilização. Essa técnica iniciou-se fundamentalmente no passado pelo estudo do comportamento de ondas que ao encontrarem um obstáculo cujo tamanho seja próximo do comprimento da onda, ocorria um fenômeno de espalhamento que foi chamado de difração. No caso, simultaneamente, a onda era refletida e parte absorvida e emitida posteriormente espalhando radiação em todas as direções (FONSECA; LOPES, 2013).

Conhecendo o comprimento de ondas dos feixes de raios-X que vão ao encontro do

obstáculo, é possível identificar os planos espaciais e espaçamentos responsáveis pela difração. Com isso, por meio do DRX e da equação de Scherrer é possível obter informações quanto ao tamanho médio dos cristais, Equação 9.

$$d_s = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (9)$$

Em que d_s equivale ao tamanho médio das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação, K é um fator de esfericidade, que varia de 0,84 a 0,89 e para esferas o valor é 0,9. β é a largura à meia altura do maior pico de intensidade medido em radianos e θ é ângulo de Bragg, em que β e θ podem ser ajustados de acordo com a função Lorentziana (SANTOS; COSTA, 2019).

Outra lei importante característica das medidas de DRX é a lei de Bragg, Equação 10. Essa lei permite estudar como ocorre a difração dos raios X nos planos cristalinos ordenados pelos átomos de um material. A partir da incidência de feixes de raios X e um cristal, por meio da Lei de Bragg, a relação do ângulo de difração (θ) e a distância entre os planos (d) que o compõe é estabelecido. A passagem das ondas, de variados comprimentos (λ), ocorre em um espaço que funciona como um obstáculo, ele recebe o nome de rede ou grade de difração. No DRX, essa grade é um cristal feito de alguma substância química e essa rede se compõe de átomos e moléculas em que sua menor unidade é 33 denominada de célula unitária, e é responsável por fornecer informações sobre a estrutura geométrica do cristal do material analisado.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

A partir disso, essa técnica vem como uma poderosa ferramenta que serve de auxílio no desenvolvimento de vários materiais, incluindo nanomateriais para aplicações nanotecnológicas e dispositivos. A DRX é empregada principalmente na caracterização de fases amorfas e cristalinas, filmes finos, tensões residuais, entre outros (FONSECA; LOPES, 2013). Os experimentos de DRX do trabalho foram analisadas pelo departamento de Engenharia de Minas da UFMG, localizado na Escola de Engenharia da UFMG, Bloco 3.

3.4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia Dispersiva em

Energia (MEV-EDS)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem como base a caracterização da microestrutura de diferentes materiais de modo que é uma técnica extremamente abrangente em diversas áreas e se integra especialmente nos variados tipos de engenharia (SILVA; FERRI, 2015). Na MEV, uma carga de elétrons é emitida na forma de um feixe de elétrons que faz uma varredura na amostra e um sinal é gerado e recebido por meio de uma tela catódica. A carga de elétrons gerada pode utilizar de filamentos de tungstênio com capacidade térmica de até 2700 K ou como alternativa o LaB6 de capacidade até 1800 K, também havendo diferença na vida útil entre eles (SANTOS; COSTA, 2019) .

No MEV, um feixe de elétrons incide sob a amostra, difundindo-se de modo que a energia associada às ondas eletromagnéticas gera sinais que podem ser convertidos e interpretados por meio de imagens. Cada amostra utilizada apresentará uma conformação que será capturada pelo detector a partir do feixe emitido. A resolução e maior definição gráfica da amostra é estudada por ser obtida por meio de elétrons retroespalhados e secundários, através meio da energia liberada por eles (SANTOS; COSTA, 2019) .

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) entra como um tipo de espectrômetro capaz de realizar a detecção de raios-X característicos, ou seja, aqueles em que o feixe interage com as diferentes camadas, isto é, os orbitais, dos quais um elétron pode ser arrancado e a emissão de energia liberada no seu retorno é interpretada pelo detector de modo a obter informações relacionadas a composição química da amostra (SILVA; FERRI, 2015) . A união das técnicas MEV-EDS foi usada por ser capaz de fornecer mais informações em relação à morfologia e composição do material a ser avaliado, possibilitando o estudo da sua conformação e distribuição das nanopartículas no nanomaterial.

3.4.1.3. Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria por FTIR, é uma técnica instrumental analítica que trabalha com o comportamento de compostos sob a incidência de radiação infravermelho (IR). Tal método se baseia no comportamento das moléculas ao receberem IR analisando seu o movimento vibracional, rotação e alongamento de ligações químicas onde não há energia suficiente para ocorrer quebra. Os modelos que analisam os comportamentos dos compostos se baseiam em equações que estudam a energia molecular envolvida no processo (TOWNSHEN, 1983).

O FTIR trabalha com a transmitância e sua relação com a energia fornecida, cuja mesma também pode ser convertida em absorvância pela lei de Beer, dada por uma relação óptica relacionando o comprimento de onda absorvido e transmitido, atrelada a concentração de composto e sua resposta a radiação luminosa, conforme a Equação 11:

$$Abs = \log_{10} \frac{I}{I_0} = - \log_{10} T = \epsilon cb \quad (11)$$

A transformada de Fourier aparece como um recurso matemático de processamento que fornece vantagens na interpretação dos sinais recebidos por tal técnica. O seu funcionamento decorre da incidência da radiação infravermelha no material por meio de espelhos que regulam o espectro dessa radiação e de um sinal que é detectado em termos de transmitância do composto em que se analisa o comportamento, que devido aos sinais característicos, pode-se tirar informações sobre propriedades de uma amostra de interesse (DOUGLAS A. SKOOG, 2008).

3.4.2. Caracterização Eletroquímica

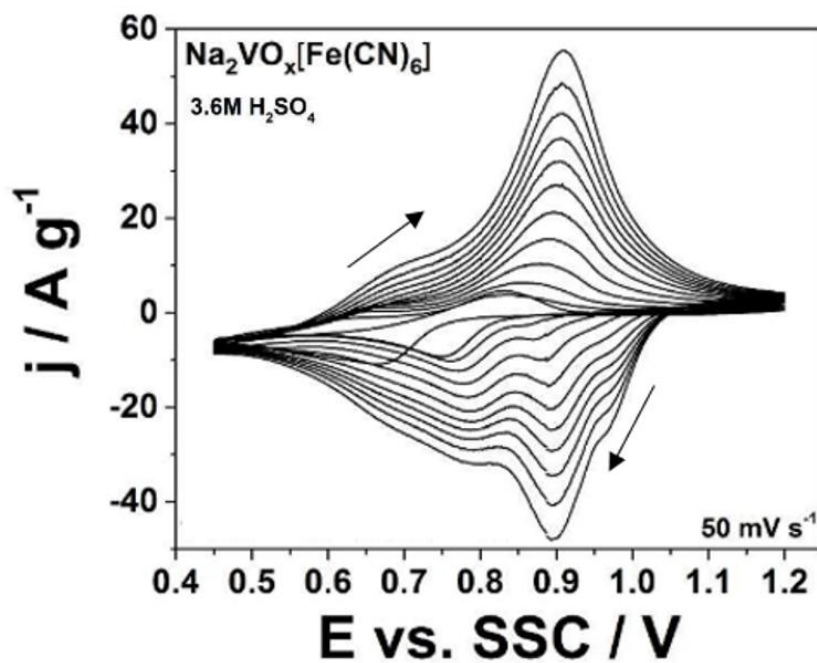
3.4.2.1. Voltametria Cíclica (CV)

De maneira simplificada, a voltametria abrange vários métodos de análise cujo objetivo roda em torno de medições de variáveis elétricas como a corrente a partir da aplicação de um potencial ou vice-versa. Geralmente esse tipo de técnica é utilizado como um dos primeiros métodos na investigação de um material ou sistema que a partir da obtenção de dados, análises específicas podem ser analisadas, ou também abrir caminhos para a utilização de outras técnicas (ZHANG et al., 2020).

A Voltametria Cíclica (CV), faz parte desse grupo de técnicas que se provou totalmente útil na obtenção de informações cruciais para sistemas simples e complexos envolvendo diferentes reações no eletrodo. Seu princípio se dá pela varredura de potencial em torno de um intervalo determinado visando a busca por informações quanto as reações redox possíveis que ocorrerem no cátodo e ânodo (DOUGLAS A. SKOOG, 2008). Ao encontrar uma região de oxidação e/ou redução, um pico de corrente é formado, quando existe limitação por transporte de massa, gerando um formato de onda e fornecendo dados cruciais sobre o comportamento do sistema estudado (ROGERS et al., 2001).

A Figura 7, realizada durante um estudo feito por Paulitsch; Yun; Bandarenka (2017) na síntese de um hexacianoferrato de sódio e vanádio no intuito de estudar o comportamento de seu material em meio aquoso em processos de inserção iônica, gera uma boa representação geral de gráficos relacionados nos parâmetros comuns à CV. No caso, a figura mostra o comportamento do hexacianoferrato apenas no meio aquoso de estudo.

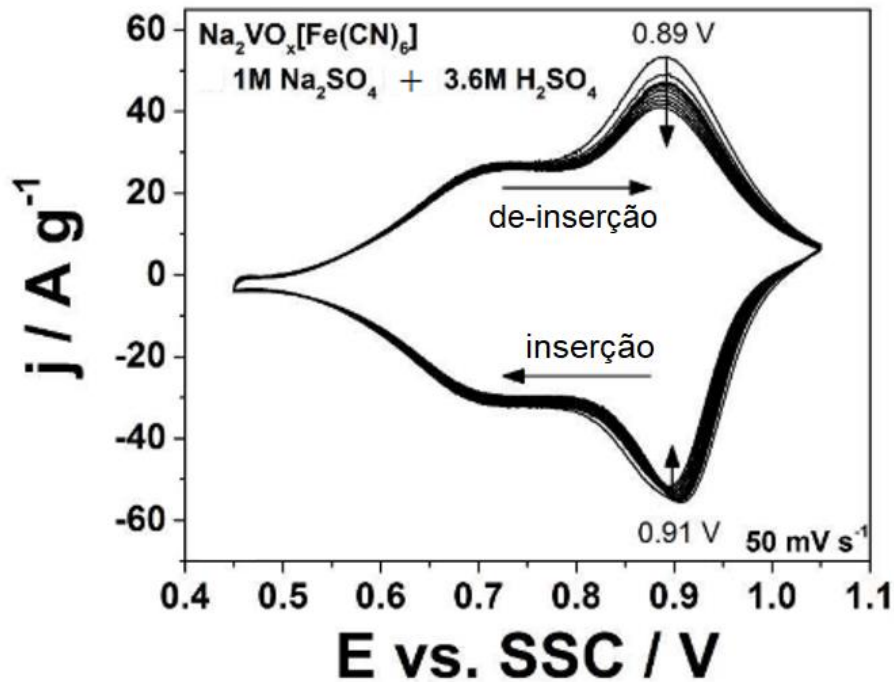
Figura 8 – Representação da obtenção gráfica de uma voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado de (PAULITSCH; YUN; BANDARENKA, 2017)

Já a figura 8, também referente ao mesmo trabalho, mostra a CV quando avaliada a inserção iônica em meio aquoso ácido contendo um sal de sódio.

Figura 9 – Representação da obtenção gráfica de uma voltametria cíclica em processos de inserção iônica.



Fonte: Adaptado de (PAULITSCH; YUN; BANDARENKA, 2017)

Durante a história da metodologia envolvendo o uso da técnica da voltametria cíclica, a velocidade de varredura geralmente era linear e “lenta” em comparação aos métodos mais comuns usados atualmente. O “*Fast Scan Cyclic Voltametry*” (FSCV), uma nomenclatura dada a partir da evolução na tecnologia, foi desenvolvido no intuito de estudar o comportamento químico presente na célula em estudos envolvendo uma cinética mais rápida, e ser capaz de detectar eventos específicos não atrelados diretamente com o material envolvido nas reações redox; Por meio dele, modificações em moléculas ou ligações podem ser detectadas, ou movimentos de migração podem ser especulados de acordo com os dados obtidos (ROBERTS; SOMBERS, 2018). O tipo de velocidade de varredura usada pela técnica de voltametria cíclica afeta diretamente na obtenção de informação de um sistema avaliado, em que para o trabalho aqui, devido à característica dos materiais e interesse de investigação mais profunda sobre o comportamento deles, o uso de velocidades de varredura mais lentas foi priorizado.

3.4.2.2. Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (EQCM)

A Microbalança de quartzo é um método que mede variações de massa na superfície de

um sensor eletroacústico a partir da capacidade de alterar seu comportamento vibracional por meio de perturbações. Esse comportamento é baseado no efeito piezoelétrico, introduzido em 1880 por Pierre e Jacques Curie, em que ele se define pela característica de um determinado material possuir a capacidade de – por meio de deformações em sua superfície, seja em sentido longitudinal, transversal ou cisalhamento – introduzir relações físicas que geram dados quantitativos para os estudos que usam o fenômeno (WUDY; STOCK; GORES, 2009).

Dentre vários materiais, o quartzo é um dos materiais que possui características naturais e próprias de apresentar esse tipo de efeito e originou a técnica conhecida como Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (EQCM).

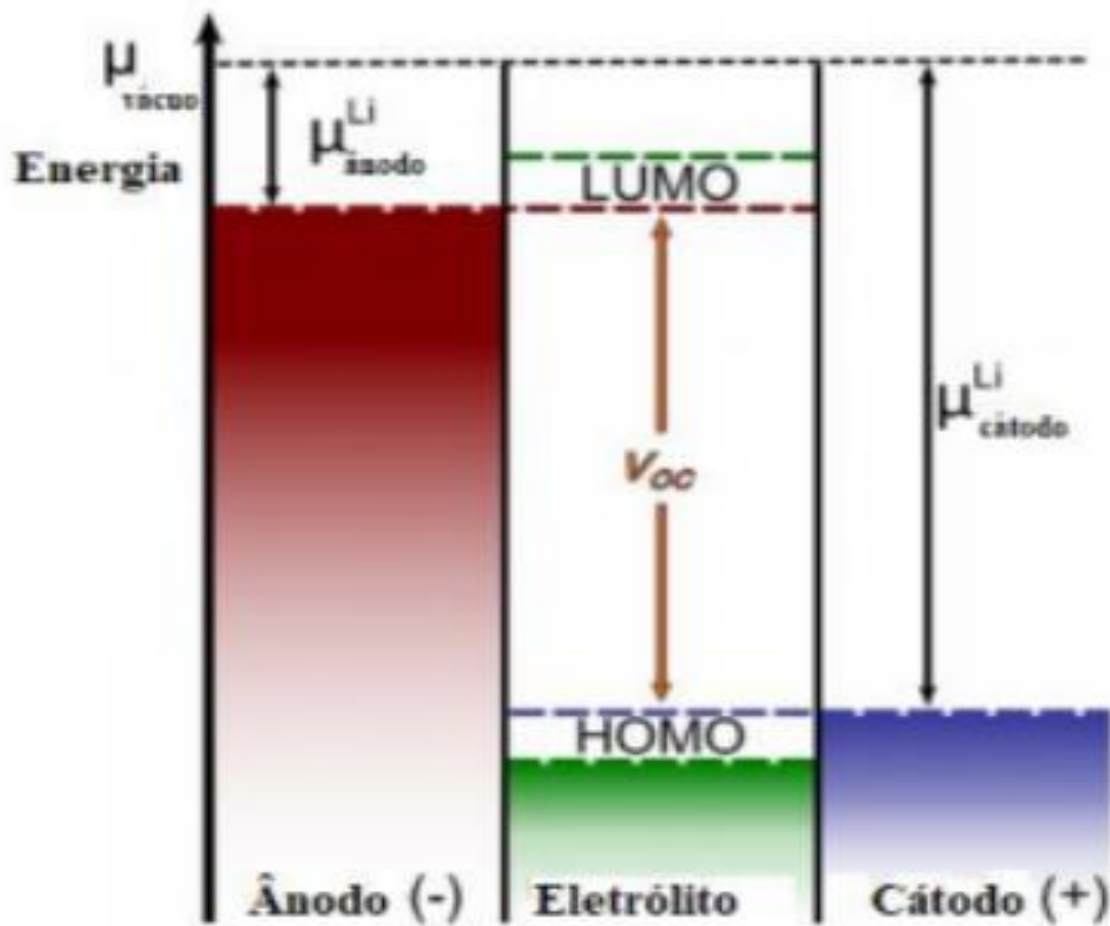
Na eletroquímica, o estudo de fluxos de carga e massa entre eletrodo/solução, podem trazer informações importantes quanto a fenômenos relacionados aos processos redox que ocorrem no eletrodo de interesse. Geralmente para o estudo desses sistemas, utiliza-se como eletrodo de trabalho um cristal de quartzo de corte específico e com propriedades conhecidas, determinada pela equação de Sauerbrey, Equação 12, (VARELA; MALTA; TORRESI, 2000). As variações no corte do cristal, geram diferente nomenclaturas que estarão relacionadas diretamente com características físicas do quartzo. Esses cortes podem ser AT (35°15'), BT (49°), CT (39°), X (5°) e XY (5°), tendo como referência o plano do cristal como mostrado na Figura 10. Os cortes do tipo AT são os mais utilizados nas aplicações segundo a literatura. (WUDY; STOCK; GORES, 2009),

$$\Delta f = \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_Q \mu_Q}} \Delta m \quad (12)$$

Por essa equação, Δf é a variação de frequência no cristal, f_0 é a frequência de ressonância do cristal, A é a área ativa do cristal, ρ_Q é a densidade do cristal, μ_Q é o módulo de cisalhamento e Δm é a variação da massa que gera a variação de frequência. Como os outros parâmetros relativos ao cristal são constantes, eles podem ser incluídos no de fator de calibração, C_f , apresentado na Equação 13.

$$\Delta f = C_f \Delta m \quad (13)$$

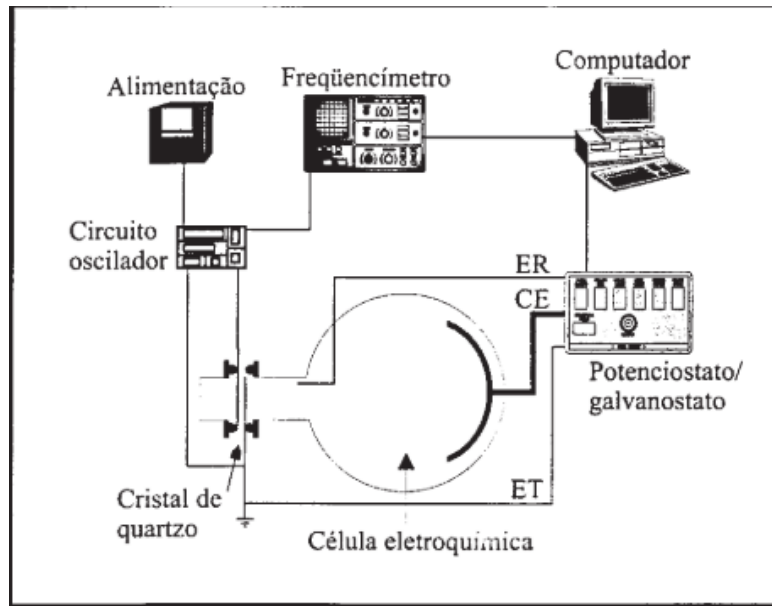
Figura 10 – Representação dos diferentes planos de corte em um cristal de Quartzo.



Fonte: (WUDY; STOCK; GORES, 2009)

Por meio de um arranjo experimental em que, se utiliza, um potenciostato, um frequencímetro, dispositivo que monitora variações de frequência e uma fonte de alimentação, é possível realizar experimentos de EQCM, sendo simplificado na Figura 11.

Figura 11 – Representação simplificada de um sistema experimental de EQCM.



Fonte: (VARELA; MALTA; TORRESI, 2000)

Diversos estudos utilizam essa técnica e em um trabalho desenvolvido por Kwon, K; Evans, J. W (2003), por exemplo, fizeram um estudo comparativo entre voltametria cíclica e cronoamperometria, associadas com a EQCM afim de estudar a interface eletrodo-solução em filme de carbono, avaliando a variação de massa por mol de elétron transferido, utilizado as relações de Sauerbrey e Faraday, Equação 14. No estudo chegaram à conclusão que para ambas implementações são fornecidos dados importantes quando a deposição de materiais envolvendo Li, como o LiClO_4 , e determinando a formação de LiO_2 no SEI (Seio Interface Eletrólito).

$$\frac{M}{n} = \frac{F}{C_f 10^6} \frac{d\Delta f}{dQ} \quad (14)$$

Sendo M a massa transferida, n o número de mols, F a constante de Faraday, C_f o fator de calibração e o termo da derivada a relação da variação da frequência em relação à carga.

Liang Wu et al, 2015, fizeram um estudo *in-situ* do EQCM analisando mudanças irreversíveis em cátodos de carbono-sulfeto em baterias do tipo Li-S, em que analisaram a deposição de massa no cátodo em diferentes correntes, determinando a deposição e perda de material durante ciclos de carga/descarga. Eles determinaram intervalos em que não houvesse perda significativa de potencial de modo a aumentar o rendimento desses sistemas.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia desse trabalho foi dividida em algumas etapas em que inicialmente é descrita a síntese dos materiais baseados em PBAs. Os materiais a serem estudados serão os hexacianoferratos de cobre (CuHCF), vanádio (VHCF), zinco (ZnHCF), cobalto (CoHCF) e manganês (MnHCF). Eles foram escolhidos com base na possibilidade de exploração e busca pela síntese de variações de filmes finos desses materiais. Além disso, como eletrodo suporte será utilizado a platina, cujo intuito é explorar a adesão para a síntese desses filmes em sua superfície, buscando também um eletrodo inerte e disponível em laboratórios. Após essa etapa, serão realizados experimentos envolvendo as técnicas de EQCM.

4.1. Síntese de Filmes Finos de Hexacianoferratos (HCF)

Os filmes finos são depositados sobre um suporte como um fio de platina, carbono vítreo, alguma liga metálica, ou qualquer tipo de material que possua condução elétrica permitindo o estudo eletroquímico.

Os filmes finos com base nos hexacianoferratos, geralmente aparecem na literatura em sínteses envolvendo sua deposição sobre carbono vítreo, ouro ou platina. Neste trabalho serão utilizados eletrodos de platina, para o desenvolvimento da metodologia para filmes finos de PBAs. E o sistema montado inicial foi constituído de um fio de platina como eletrodo de trabalho (WE), outro fio de platina como contra eletrodo (CE) e um eletrodo de referência Ag|AgCl (3M). Já para a técnica de EQCM haverá algumas pequenas variações na montagem que serão especificadas na sua devida discussão.

4.1.1. Hexacianoferrato de Cobre (CuHCF)

O CuHCF, inicialmente descrito por Siperko; Kuwana (1987) e outros autores como em LIU et al., 1997, possui sua fórmula base de $\text{Cu(II)[Fe(II)(CN)}_6]$, porém pelo processo de síntese, geralmente existe a presença de potássio em sua composição, levando à variações em sua fórmula para $\text{K}_{x-1}\text{Cu}_x[\text{Fe(CN)}_6]$. A síntese dos nossos filmes foi adaptada e otimizada a partir dos trabalhos citados e de CHEN; CHAN, 2003.

A eletrodeposição do filme de CuHCF foi realizado em duas etapas: numa primeira etapa foi eletrodepositado por CV um filme de cobre sobre o eletrodo de trabalho usando uma

solução 1M H₂SO₄ + 0,10M CuSO₄. Os parâmetros da CV foram aplicação de uma varredura em potencial de -0,05 V a -0,40 V a 20 mVs⁻¹ por 5 ciclos. Numa segunda etapa o filme de CuHCF foi eletrodepositado por CV a partir de uma solução 50mM K₄Fe(CN)₆ + Aliquotas de HCl. Os parâmetros da CV foram por meio da varredura em potencial de 1,10 V a 0,20 V à 2 mVs⁻¹, de 5 a 10 ciclos.

4.1.2. Hexacianoferrato de Vanadila (VHCF)

O VHCF foi trabalhado à fundo por Li Fengbin, (1986) em seu trabalho que faz a síntese de hexacianoferratos de vanádio em diferentes meios ácidos e analisa seu comportamento. Em seu estudo ele avalia que o complexo contendo vanádio pode variar de acordo com a síntese e a acidificação do meio possuindo várias formulações estruturais. Sua metodologia foi implementada com alterações nas concentrações do analitos e concentração do ácido usado e será realizada em uma única etapa.

A eletrodeposição do VHCF foi realizada a partir de uma solução contendo 100mM KCl + 5 mM K₄Fe(CN)₆ + 10 mM Na₃VO₃ + 4M H₂SO₄. E os parâmetros para a CV foi a varredura de potencial de 1,20 V a 0,40 V à 5 mVs⁻¹ por 10 ciclos.

4.1.3. Hexacianoferrato de Zinco (ZnHCF)

No trabalho desenvolvido por Fenga; Stradiotto, (2011), ele faz uma análise de um filme fino de ZnHCF por EQCM e faz sua síntese por meio de CV. Sua metodologia foi adaptada para esse trabalho de modo a realizar a estabilização do filme na superfície do eletrodo de platina. Essa síntese foi definida em uma única etapa que parte de uma solução de 100mM KCl + 30 mM K₃Fe(CN)₆ + 30 mM Zn(NO₃)₂ + Aliquotas HCL. E os parâmetros para a CV foi uma varredura de potencial de 1,20 V a 0,00 V à 5 mVs⁻¹ por 10 ciclos.

4.1.4. Hexacianoferrato de Cobalto (CoHCF)

A metodologia aplicada para síntese do CoHCF foi similar à apresentada para CuHCF no quesito de deposição do metal de interesse no eletrodo de trabalho e então formação do filme. Os parâmetros utilizados para a deposição de cobalto no eletrodo foram baseados no estudo de Aliji; Metodija; Julijana, (2018), os parâmetros de síntese do filme seguiram de acordo com GAO et al., 1991. Dessa forma a metodologia para a formação do filme de CoHCF

ocorre em 2 etapas.

Na primeira etapa foi eletrodepositado por cronoamperometria pelo tempo de 3 minutos à corrente 18 mA um filme de cobalto sobre o eletrodo de trabalho usando uma solução 100mM KCl + 10mM CoCl₂. Numa segunda etapa o filme de CoHCF foi eletrodepositado por CV a partir de uma solução 50mM K₄Fe(CN)₆ + 4M H₂SO₄ os parâmetros para CV foi a aplicação de uma varredura em potencial de 1,10 V a 0,30 V a 50 mVs⁻¹ por 5 a 10 ciclos.

4.1.5. Hexacianoferrato de Manganês (MnHCF)

A metodologia de base para a formação do MnHCF se assemelha a do CuHCF e CoHCF, porém a deposição de manganês sob eletrodo de platina e formação do filme foi tirada de base de um estudo desenvolvido por Eftekhari (2001) que realizou a síntese de MnHCF em eletrodo de alumínio. Dessa forma, a metodologia com foco na formação do filme em eletrodo de Pt foi dividido em 2 etapas.

Na primeira etapa foi eletrodepositado por cronopotenciometria pelo tempo de 3 minutos em potencial de -0,9 V um filme de manganês sobre o eletrodo de trabalho usando uma solução 100mM KCl + 10mM Mn(NO₃)₂. Numa segunda etapa o filme de MnHCF foi eletrodepositado por CV a partir de uma solução 50mM K₄Fe(CN)₆ + 4M H₂SO₄ + 100 mM KCl. Os parâmetros para CV foi a aplicação de uma varredura em potencial de 1,20 V à 0,00 V a 50 mVs⁻¹ por 5 a 10 ciclos.

4.1.6. Armazenamento e cuidados.

Todos os eletrodos recobertos com os filmes finos de hexacianoferratos sintetizados foram secados e armazenados em dessecador ou recipiente previamente seco. Seu armazenamento não deve ser muito longo ou estar sujeito a transporte sem devido cuidado pela sensibilidade dos filmes.

4.2. Montagem Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (EQCM)

Por meio do equipamento SQR200QCM constituído de uma célula de quartzo de frequência de ressonância de 5 MHz de corte AT, revestidas com platina-titânio (Pt/Ti), apresentada na Figura 11, o sistema eletroquímico montado é representado na Figura 12, sendo

a montagem de uma célula eletroquímica em que nela estará ligada o eletrodo de trabalho sendo o quartzo (Pt/Ti) , um contra eletrodo de fio platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl ou fio de prata como pseudoreferência. Para o experimento com hexacianoferrato, o quartzo revestido e recoberto por um filme fino do material por eletrodeposição, cujo intuito principal foi obter filmes finos, buscando a melhor distribuição e homogeneidade do material para estudos do comportamento eletroquímico e investigação dos processos de transferência de massa pela técnica.

Figura 12 – Células de Quartzo 5 MHz revestidas com Pt, marca SRS QCM Crystal.



Fonte: Próprio autor.

Como forma de verificar o bom funcionamento do equipamento, foi reproduzido uma calibração seguindo o experimento realizado por WUDY; STOCK; GORES, 2009 envolvendo solução 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,1 mol.L⁻¹ de CuSO₄.

Pelo uso do software da microbalança e as conexões de cabos ligadas a um potenciostato, realizou-se uma voltametria cíclica visando realizar a verificação adequada do funcionamento da microbalança segundo a literatura. A montagem se encontra na Figura 13.

Figura 13 – Experimento de verificação do funcionamento da EQCM em relação dados da literatura.



Fonte: Próprio autor.

4.3. Descrição do Direcionamento das Caracterizações

Os experimentos de caracterização de cada etapa deste trabalho foram direcionados para seus respectivos locais de análise devido disponibilidade e capacidade de realização dos experimentos.

Os experimentos de DRX e de FTIR do trabalho foram analisadas pelo departamento de Engenharia de Minas da UFMG, localizado na Escola de Engenharia da UFMG, Bloco 3. Para o MEV-EDS, as análises foram realizadas pelo Centro de Microscopia UFMG.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados no Departamento de Química da UFMG, sendo a calibração realizada no LAMPAC, anexo 2, DQ/UFMG, e os experimento referentes aos materiais desenvolvidos no trabalho pelas técnicas eletroquímicas descritas, no anexo 3, DQ/UFMG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Estrutural do Filmes Finos

Para a realização das análises quanto à estrutura de cada filme fino, DRX e FTIR, foi necessário a obtenção dos materiais na condição de pó. Para tal, cada filme passou por uma secagem à temperatura ambiente e um processo de raspagem por meio de uma espátula não metálica de modo a evitar contaminação e em sequência ele foi macerado com uso de gral e pistilo para diminuição de sua granulometria e por fim armazenado em *eppendorf* e encaminhados para os departamentos de análises citados neste trabalho.

Para as análises de FTIR e DRX, visou-se a avaliação das ligações químicas e uma aproximação da estrutura do cristal, com suposição da sua organização cristalina baseando-se em estudos previamente publicados neste campo, além é claro das questões comparativas entre estes mesmos estudos. O uso do MEV se apresentou necessário para avaliar a morfologia e a homogeneidade da superfície dos filmes. Em associação o EDS e mapa químico, foram empregados para confirmar a presença dos elementos esperados nos filmes, dos possíveis contaminantes e analisar a distribuição desses elementos na superfície do filme.

5.1.1. FTIR

A análise de infravermelho teve como objetivo verificar a presença dos ligantes e modo de vibração associados a eles conforme esperado para estruturas envolvendo os diferentes tipos de análogos de azul da Prússia. A principais regiões do espectro e suas respectivas ligações, estão descritas de maneira vasta na literatura envolvendo investigações à cerca desses materiais (L; LI FENGBIN, 1986; ZHANG et al., 2021; COSTA, 2020; PENG et al., 2020; LI et al., 2022; LEZNA et al., 2002; GAO et al., 1991).

Dentes as regiões do espectro, as principais bandas esperadas se encontram nas seguintes regiões:

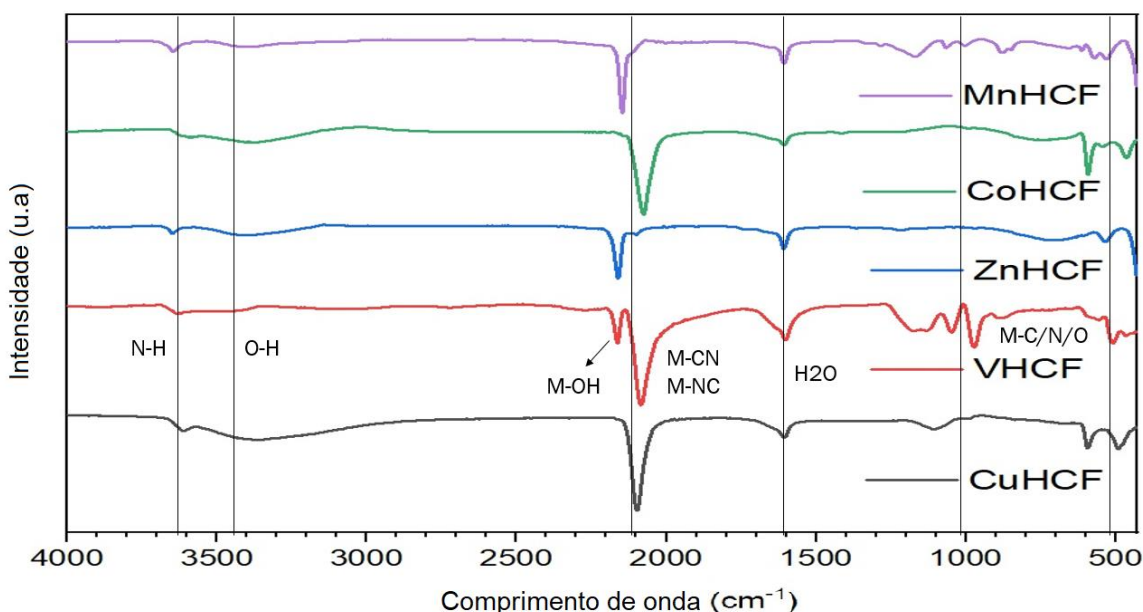
- O-H: 3100-3700 (banda larga) cm^{-1}
- N-H: 3300-3700 (banda média) cm^{-1}
- Metal-CN: 2000-2300 cm^{-1}
- Metal-NH / Metal-OH: 2100-2200 cm^{-1}
- $\delta\text{H}_2\text{O}$: 1600 cm^{-1}

- Metal-CN, Metal-N, Metal-O: abaixo de 1000 cm^{-1}

A Figura 14 apresenta o infravermelho respectivo às amostras estudadas, nela podemos ver as de bandas esperadas de acordos com a literatura, indicados nas suas respectivas faixas descritas. Na zona entre 3000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , encontram-se os sinais de respectivos aos ligante O-H de hidratação residual no composto e a ligação do tipo N-H que pode evidenciar à ligação covalente coordenada entre o nitrogênio do cianeto e às moléculas de água, ou prótons inseridos na estrutura. O sinal na região em 2100 cm^{-1} está ligado à vibração do ligante Metal- $\text{C}\equiv\text{N}$ -Metal em envolvendo Fe^{2+} -CN- e o metal de transição inserido pela síntese. Um sinal também apresentado apenas para o VHCF em 2300 cm^{-1} está relacionado a ligações do tipo V-O, V-OH devido a presença de água de hidratação no material e o sinal em 1600 cm^{-1} apresenta a banda $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (LEZNA et al., 2002; CARPENTER; CONELL; SIMKO, 1990).

Abaixo da região de 1000 cm^{-1} até entre 500 cm^{-1} foram constatadas a presença dos outros modos de vibração das ligações envolvendo os metais da estrutura com o cianeto e oxigênio da estrutura pela presença de água. Assim os resultados obtidos condizem com o esperado para os materiais eletrossintetizados.

Figura 14 – Espectro no Infravermelho (FTIR) dos materiais CuHCF, VHCH, ZnHCF, CoHCF, MnHCF



Fonte: Próprio Autor.

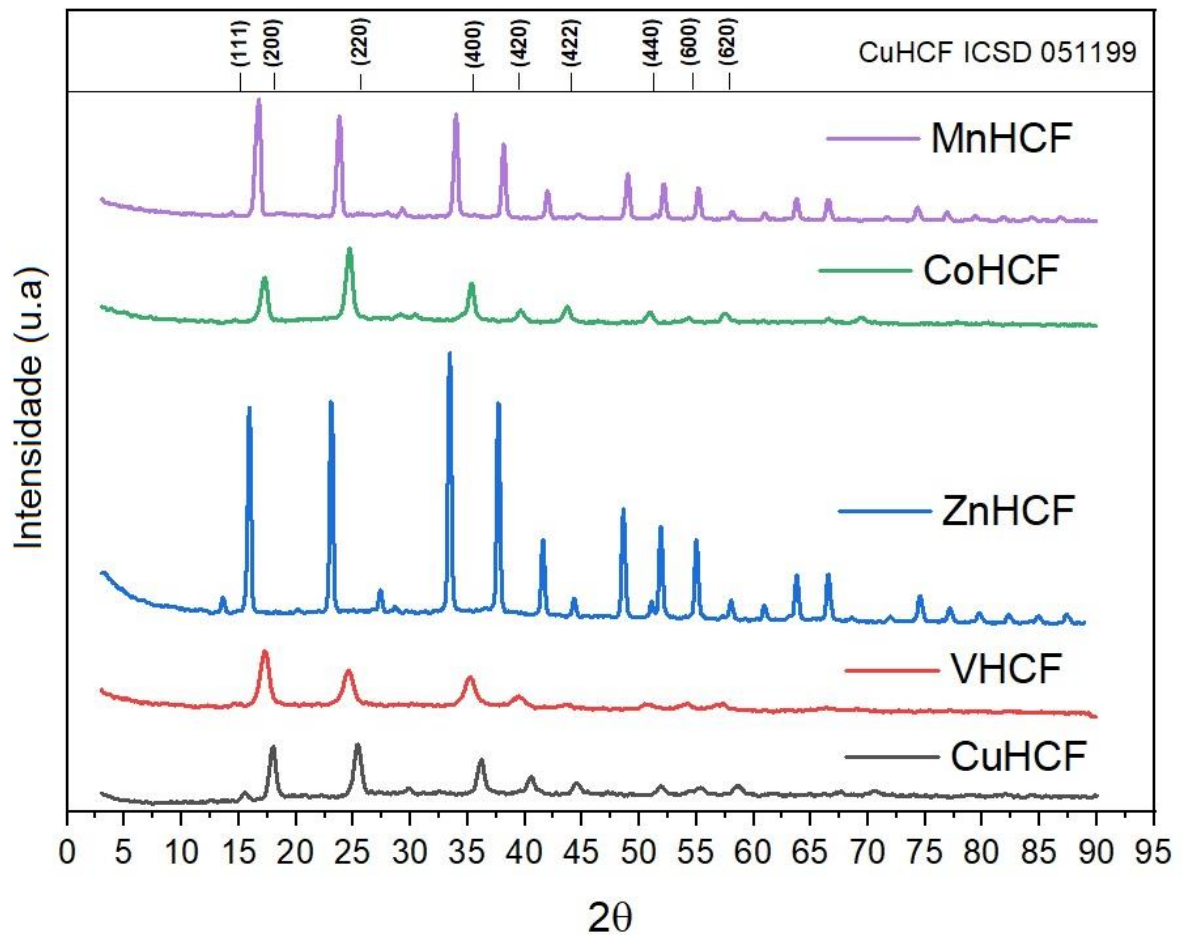
5.1.2. DRX

Para os difratogramas de raios-x de cada material, buscou-se comparar os hexacianoferratos deste trabalho com estudos previamente realizados na literatura especificadamente para cada material sintetizado ou análogos similares e ao próprio azul da Prússia. Diversos trabalhos na literatura buscam assimilar os análogos de azul da Prússia ao azul da Prússia convencional devido à similaridade na estrutura, geralmente os trabalhos como um todo aproximam a estrutura cristalina como tetragonal e octaédrica, porém devido ao empacotamento do sistema, aproxima-se a estrutura geral do cristal como uma estrutura cúbica. Essa aproximação é usada para facilitar a avaliação dos critérios relacionados a parâmetro de rede, distância interplanar e tamanho de cristalito (CULLITY, 1978). De acordo com Malecki; Raluszka, (1999), a estrutura é uma estrutura desordenada, porém cubica e pertencendo ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com parâmetro de rede (a) da ordem de 10 Å. Além disso, as ligações $M^{II}N_6$ e $M^{III}C_6$ são octaédricas mas com diferença nas dimensões.

O espaço vazio entre os átomos é preenchido por moléculas de água e as regiões próximas ao metal ligante (Fe, Cu, Co, Mn, V, Zn, para este trabalho) são as mais ocupadas. A Figura 18 abaixo representa os resultados obtidos para os PBAs eletrossintetizados neste trabalho indicados individualmente pela cor e legenda. No mesmo gráfico, apresentado na Figura 15, está indexado as fases para um CuHCF seguindo a base de dados ICSD 051199 como critério de comparação e em sequências serão discutidas as observações para tais resultados do gráfico.

Figura 15 – Difratograma de Raios-X obtido para os materiais eletrossintetizados e comparados a banco de dados

ICSD de um CuHCF.



Fonte: Próprio Autor

Primeiramente ao avaliarmos os resultados obtidos para composto, observa-se a semelhança de cada PBAs com as fases indexadas seguindo a base de dados. Todos os materiais possuem a presença das fases (111), (200), (220), (400), (420), (440), (600) e (620) bem definidas, o que condiz com estudos envolvendo os mesmo materiais ou discussões gerais à cerca deles (ZHANG et al., 2021a; BASTER et al., 2021; LEE et al., 2012; LU et al., 2017; ALIJI; METODIJA; JULIJANA, 2018).

Outras fases podem surgir, sendo caracterizados pela intensidade de sinal que aparece em outros ângulos de incidência referentes a outros planos. Essa morfologia do cristal pode variar, como descrito em um estudo realizado por ZHANG et al., 2015, em que o autor menciona que a morfologia dos cristais dos hexacianoferratos dependem diretamente da concentração dos reagentes, afetando diretamente na homogeneidade e irregularidade das partículas formadas.

Pelo gráfico, observa-se uma maior intensidade para o ZnHCF e o MnHCF, que pode ser atrelado a proporção maior entre os átomos de ferro e zinco presentes na estrutura além do grau de hidratação do material quando analisado. Além disso, à proximidade entre a intensidade dos picos referentes às fases (200) e (220), indica variação na estrutura cristalina pela presença de potássio residual dá síntese dado os precursores utilizados, em que na ausência ou presença ínfima da espécie K, a fase (220) tende a ser 50% menor que a fase (200), (WU; LYU; SYU, 2015; TRÓCOLI; KASIRI; LA MANTIA, 2018).

O Quadro 2, representa os cálculos envolvendo parâmetro de rede e o tamanho do cristalito para cada material, pela equação de Scherrer, ambos calculado a partir dos picos de difração de maior intensidade relativa, em que pelo Quadro 2, observa-se um maior tamanho do cristalito para o ZnHCF esperado devido ao Zn ser o elemento de maior raio dentre os metais de transição envolvidos nas etapas de síntese e o parâmetro de rede esperado para o ZnHCF, foi ligeiramente menor que para o MnHCF, que pode estar atrelado a compactação da estrutura pela morfologia do material obtido para a síntese.

Quadro 2 – Parâmetro de Rede e Tamanho de Cristalino calculados para os materiais CuHCF, VHCF, ZnHCF, CoHCF e MnHCF.

| | a (Å) | Tamanho de Cristalito (Å) |
|-------|-------|---------------------------|
| CuHCF | 9,95 | 161,87 |
| VHCF | 10,21 | 147,30 |
| ZnHCF | 10,42 | 381,77 |
| CoHCF | 10,15 | 164,00 |
| MnHCF | 10,53 | 292,26 |

Fonte: Próprio Autor

5.1.3. MEV-EDS

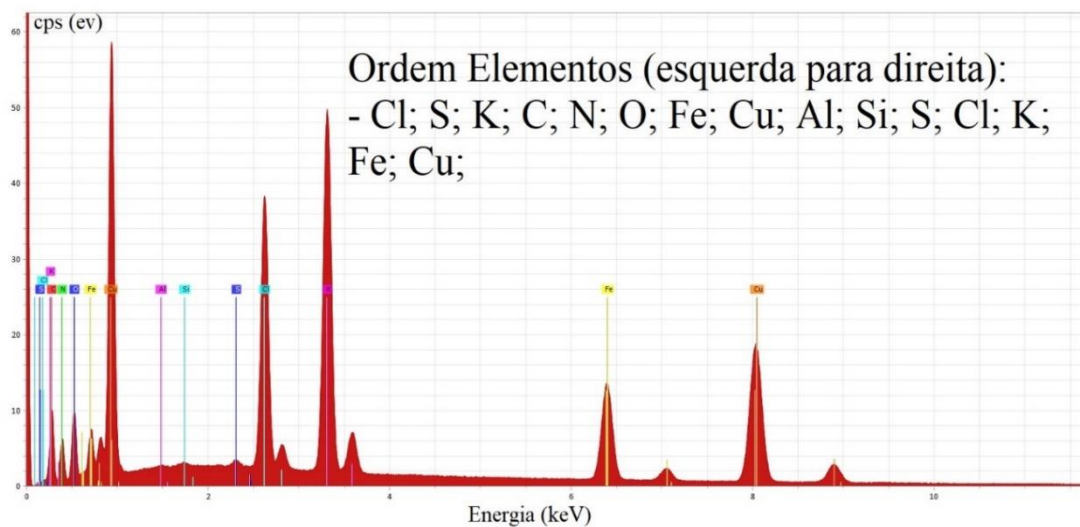
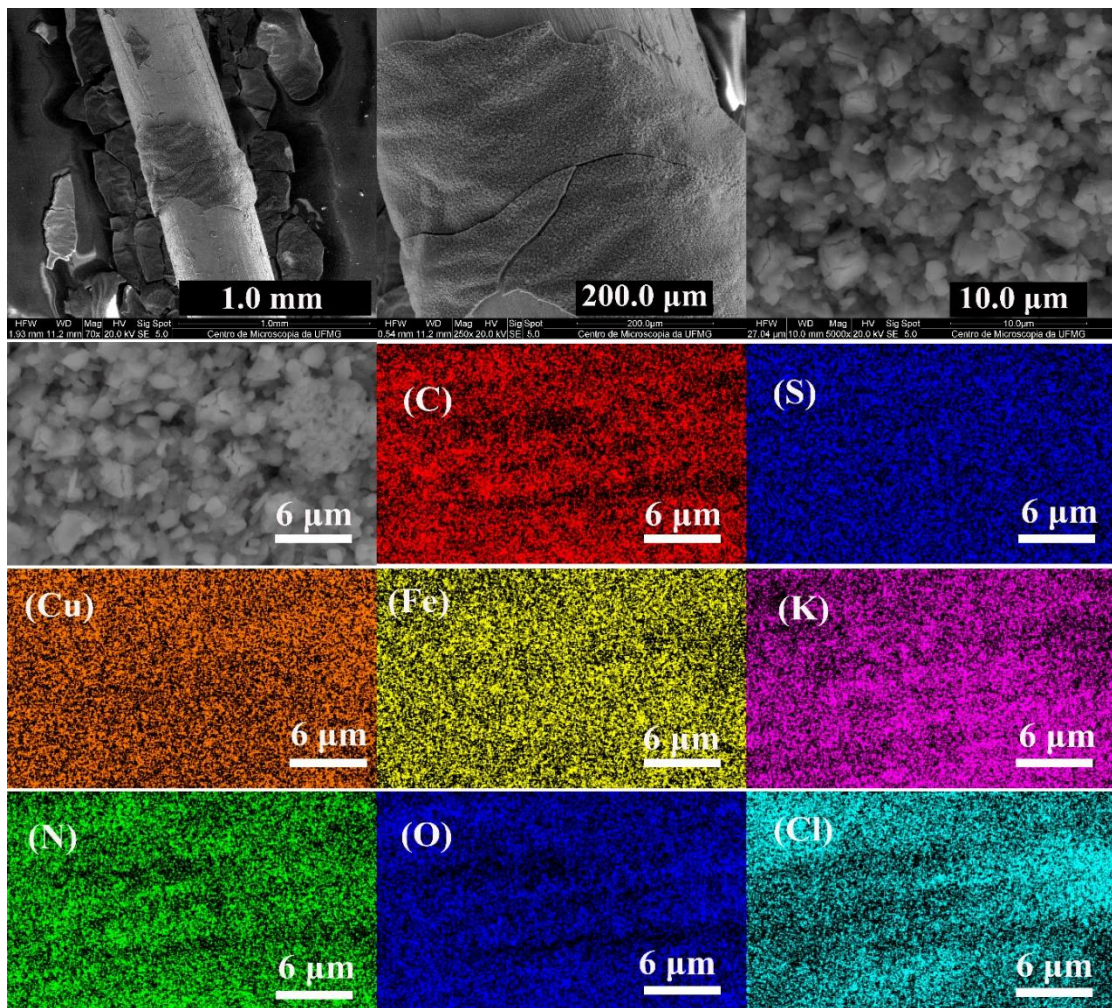
Para realização do MEV-EDS, os filmes após sua eletrossíntese foram montados em “stubs” retangulares de alumínio e presos com uma fita em suas extremidades de modo a fixá-lo de maneira estável e o fio com o filme fino teve um lado de sua superfície em contato com o “stub”. Devido à fragilidade das amostras a até pelo de manuseio do eletrodo para fixação no suporte, buscou-se as regiões que permitissem uma boa visibilidade do filme fino formado.

O filme de CuHCF, Figura 16, tem 3 ampliações de imagens. Ao avaliarmos o filme na escala de 1.0 mm, verificamos a fragilidade do filme evidenciada por partes que se soltaram devido ao manuseio para a realização das análises de MEV-EDS. Ao observarmos o filme à 200.00 μm , percebe-se uma boa homogeneidade do filme de CuHCF, possuindo boa distribuição e que pela escala à 10.0 μm , enxergamos grão de tamanhos próximos e regularizados, em que o tamanho do aglomerado se daria na faixa de 1.0 μm a 2.0 μm pela imagem.

Na escala de 6.0 μm , região selecionada para o mapa químico, temos que ao avaliarmos a distribuição nas regiões ocupadas por Cu e Fe elas parecem similares indicando proximidades nas suas posições. Entre a distribuição de C e N, percebe-se que ela tem a mesma distribuição, por estarem ligados entre si por ligação covalente. Também é possível ver distribuições de S e Cl, que podem ser indicados por estarem na forma como contra-íons que permanecem na estrutura química nas etapas de síntese devido aos precursores utilizados na síntese. Além é claro de presença de potássio, indicando que o filme formado tenha uma estrutura próxima do tipo $\text{K}_{1-x}\text{Cu}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6].y\text{H}_2\text{O}$.

No espectro dispersivo de energia (EDS), tem a determinação semi-quantitativa dos elementos presentes na área analisada para o mapa químico. Pelo espectro obtido pelo EDS, determinou-se as presenças dos elementos: Cl, S, K, C, N, O, Fe, Cu, Al, Si, Pt e Fe. A presença de Al e Pt, se deve ao material do “stub” suporte e do fio utilizado respectivamente, e apesar de haver Si detectado, sua quantidade ficou abaixo do limite do equipamento, sendo apenas um espectro em que a presença de Si pode ser dada pelos materiais envolvidos nas lentes do equipamento. Para os elementos principais esperados, sendo eles o Cu, K, Fe, C, N foram detectados, confirmando o que se era esperado para o filme de CuHCF.

Figura 16 – Microscopia do filme CuHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS.



Fonte: Próprio Autor

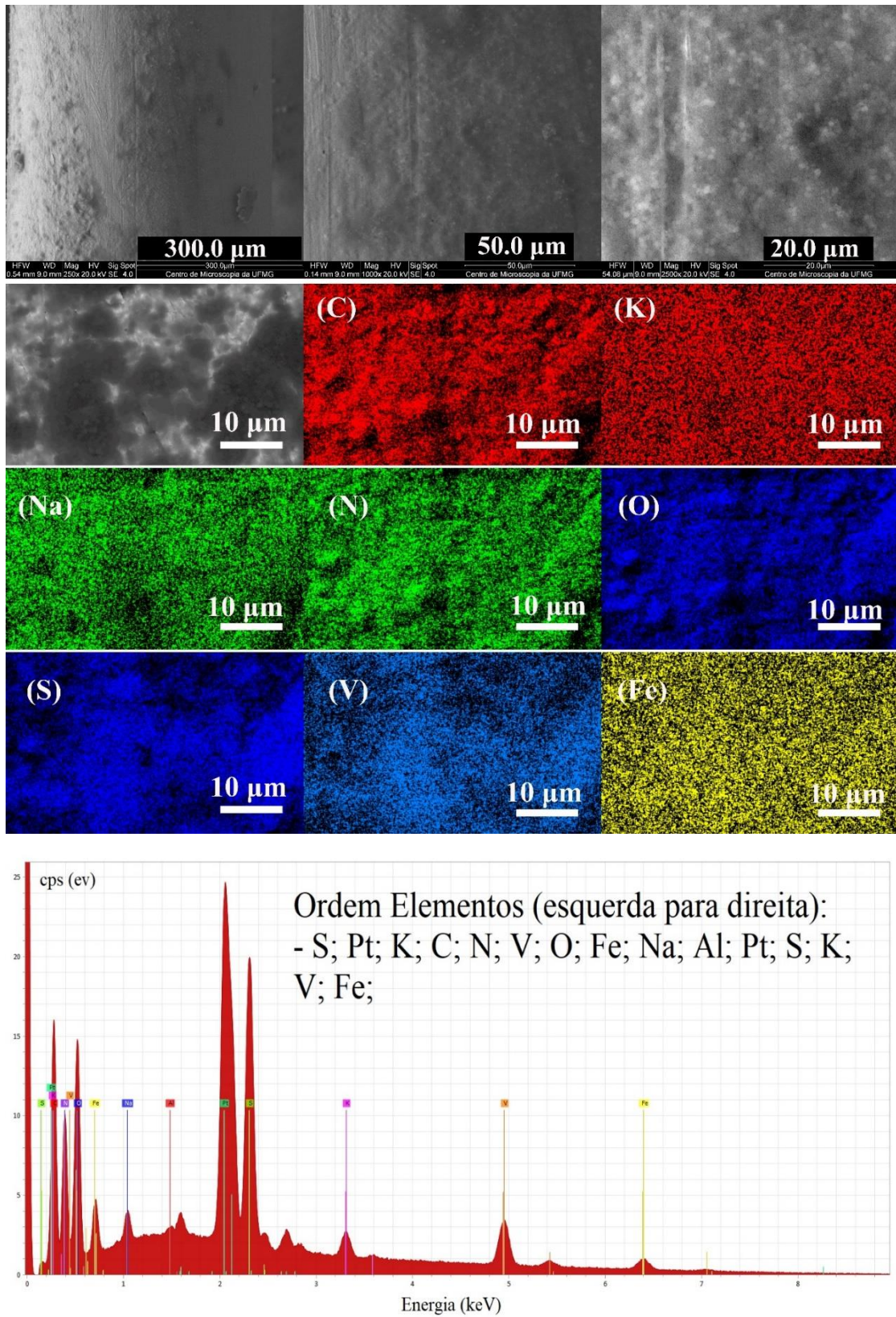
A imagem de MEV do filme de VHCF, Figura 17, mostra 3 ampliações de imagem em

relação ao filme sendo elas: 300.0 μm , 50.0 μm e 20.0 μm . Na primeira escala, a de 300 μm , observasse uma camada ligeiramente fina sobre o fio de platina com algumas regiões de maior concentração e bem uniformemente espalhada, como pode ser visto pela escala de 50.0 μm , o filme também se apresenta uniforme e homogêneo e grãos pequenos com poucos aglomerados, em que, pela escala de 20 μm , os grãos formados parecem bem similares em questão de tamanho, sendo difícil assimilar o tamanho exato do grão. Entretanto, analisando a região escolhida para a realização do mapa químico, cuja escala é de 10.0 μm , ao separar uma região, o tamanho das estruturas obtidas aglomeradas, pode ser aproximado de 1.0 a 2.0 μm .

Pelo mapa químico obtido, na superfície da região obtida, as maiores aglomerações e intensidades são em relação aos elementos C, K, Na, N, O, S, V, Fe. Pelos elementos determinados, configura-se a formação do ferrocianeto de vanádio, porém há presença do elemento Na inserido na estrutura, proveniente de um dos reagentes utilizados na síntese, o Na_2VO_3 , considera-se a formação de um filme do tipo $\text{Na}_{1-2x}\text{K}_{1-x}\text{V}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot y\text{H}_2\text{O}$. Além disso a presença de S pode estar atrelada com o uso do ácido sulfúrico da síntese desse filme.

A técnica de energia dispersiva utilizada para a obtenção de um espectro dos elementos do filme formado, obtiveram os seguintes elementos: S, Pt, K, C, N, V, O, Fe, Na, Al. Por esses elementos, também se afere a formação do filme esperado, sendo a Pt detectada proveniente do fio e o Al do suporte usado na análise.

Figura 17 – Microscopia do filme VHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS.

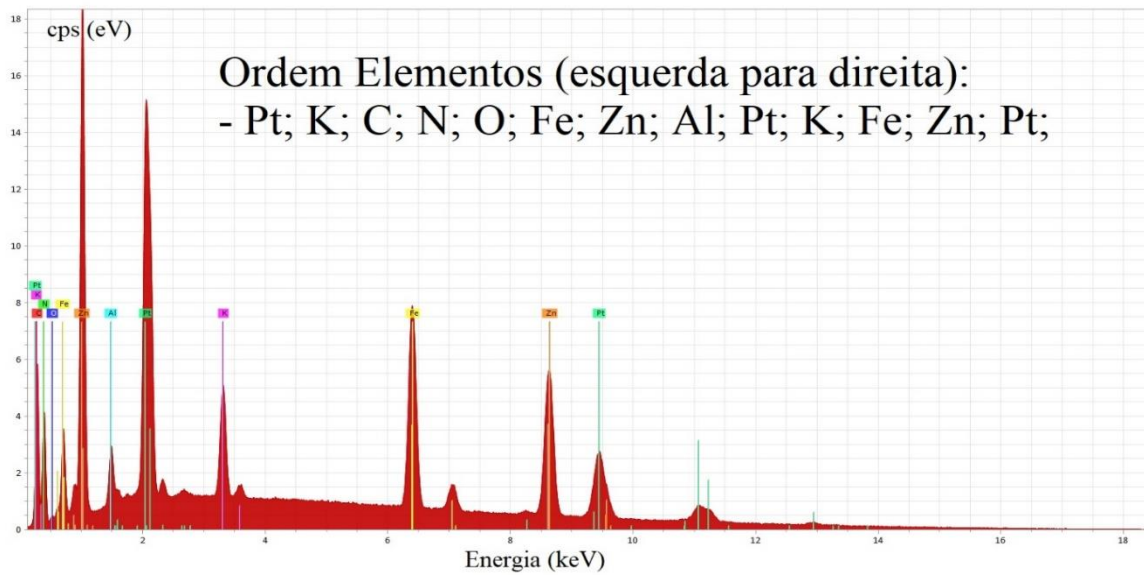
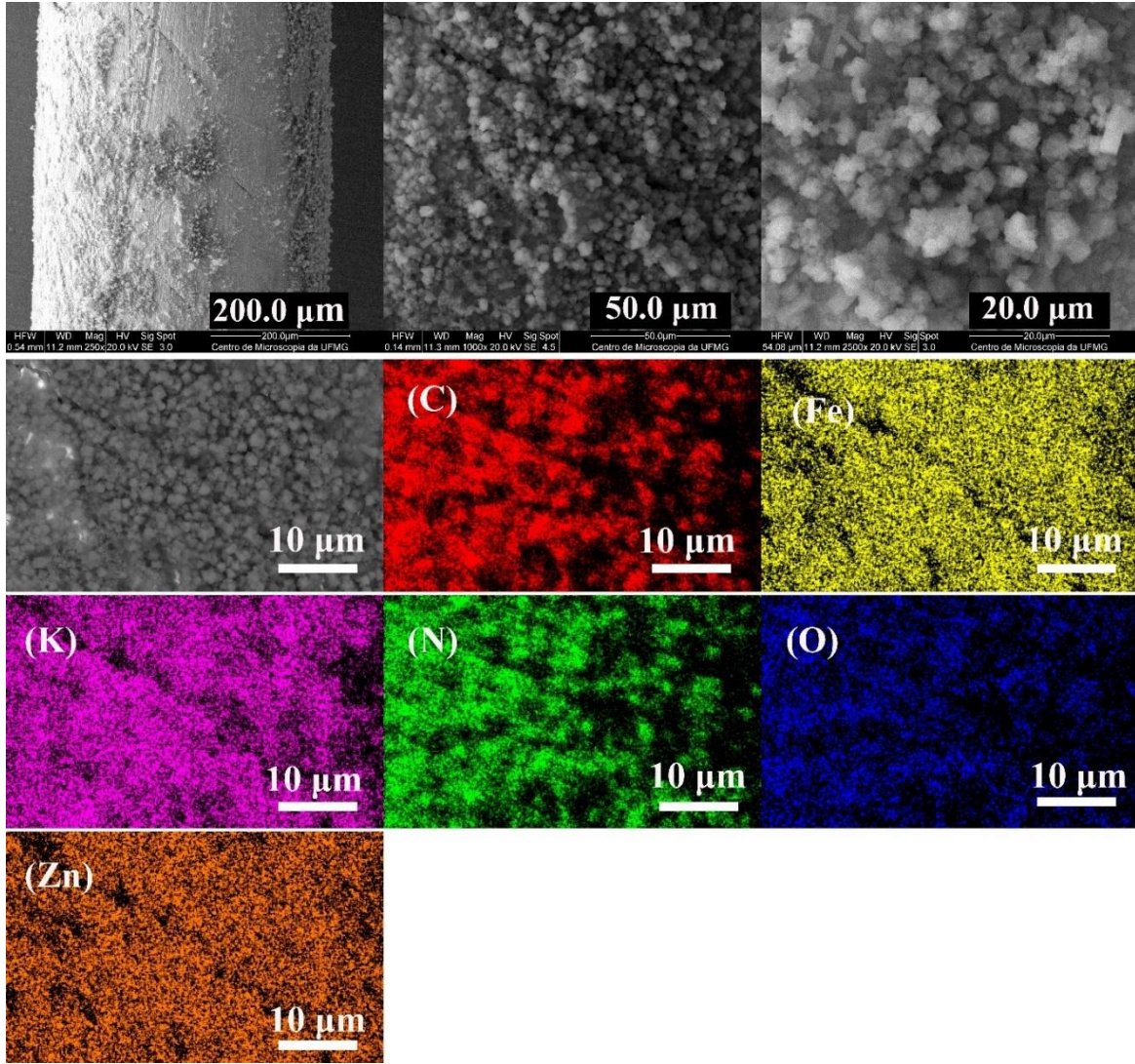


Fonte: Próprio Autor

A Figura 18 apresenta a imagem de MEV-EDS obtidas para o filme de ZnHCF. Com 3 ampliações mostradas. Na maior delas, de 200.0 μm , observa-se a distribuição do filme sob o fio de platina, algumas regiões estão mais bem distribuídas e outras menos o que se relaciona com o material se apresentar polidisperso, mas como dito anteriormente, no próprio manuseio do filme, devido a perturbação na montagem do fio para a análise no suporte, devido a alguma força mecânica por atrito ou vibração pode retirar partes do filme do fio. Usando uma aproximação do filme de ZnHCF pela escala de 50.0 μm , tem uma interessante distribuição dos grãos ao longo das superfícies do material, algumas regiões um pouco mais concentradas e outras menos, porém ainda apresenta certa homogeneidade e principalmente regularidade no tamanho dos aglomerados formados. Essa questão também pode ser mais bem confirmada pela escala de 20.0 μm , em que os cristais formados, aparentam regularidade de tamanho e forma, e afere-se tamanhos aproximados na casa de 1.0 μm .

O mapa químico apresentado mostra a distribuição dos elementos presentes na região avaliada, e para o ZnHCF, obteve-se a presença dos seguintes elementos para o mapa químico em maior intensidade: O, Fe, K, N, O, Zn. Percebe-se que não houve presença considerável de elementos que poderiam aparecer na forma contra-íons como nos outros compostos já descritos anteriormente, talvez pela presença e organização estrutural do ZnHCF obtido. E pelo EDS apresentado, ocorreu a presença dos mesmos elementos de maior intensidade mostrados no mapa químico, com adição da Pt e Al, presentes no fio e no “stub”, respectivamente. Por fim, a ideia da estrutura do composto, poderia ser representada por $\text{K}_{1-x}\text{Zn}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Figura 18 – Microscopia do filme ZnHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS.

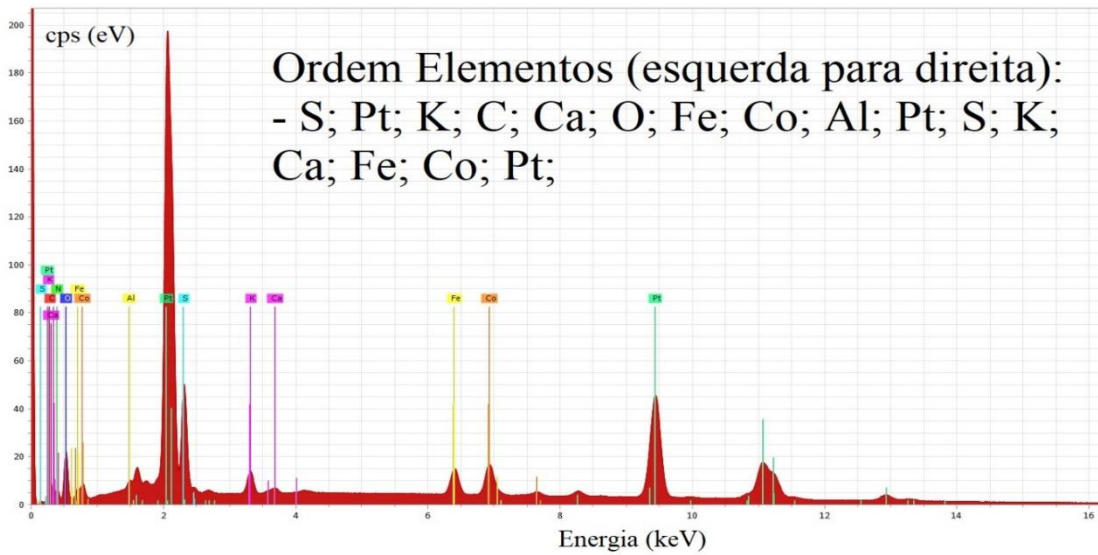
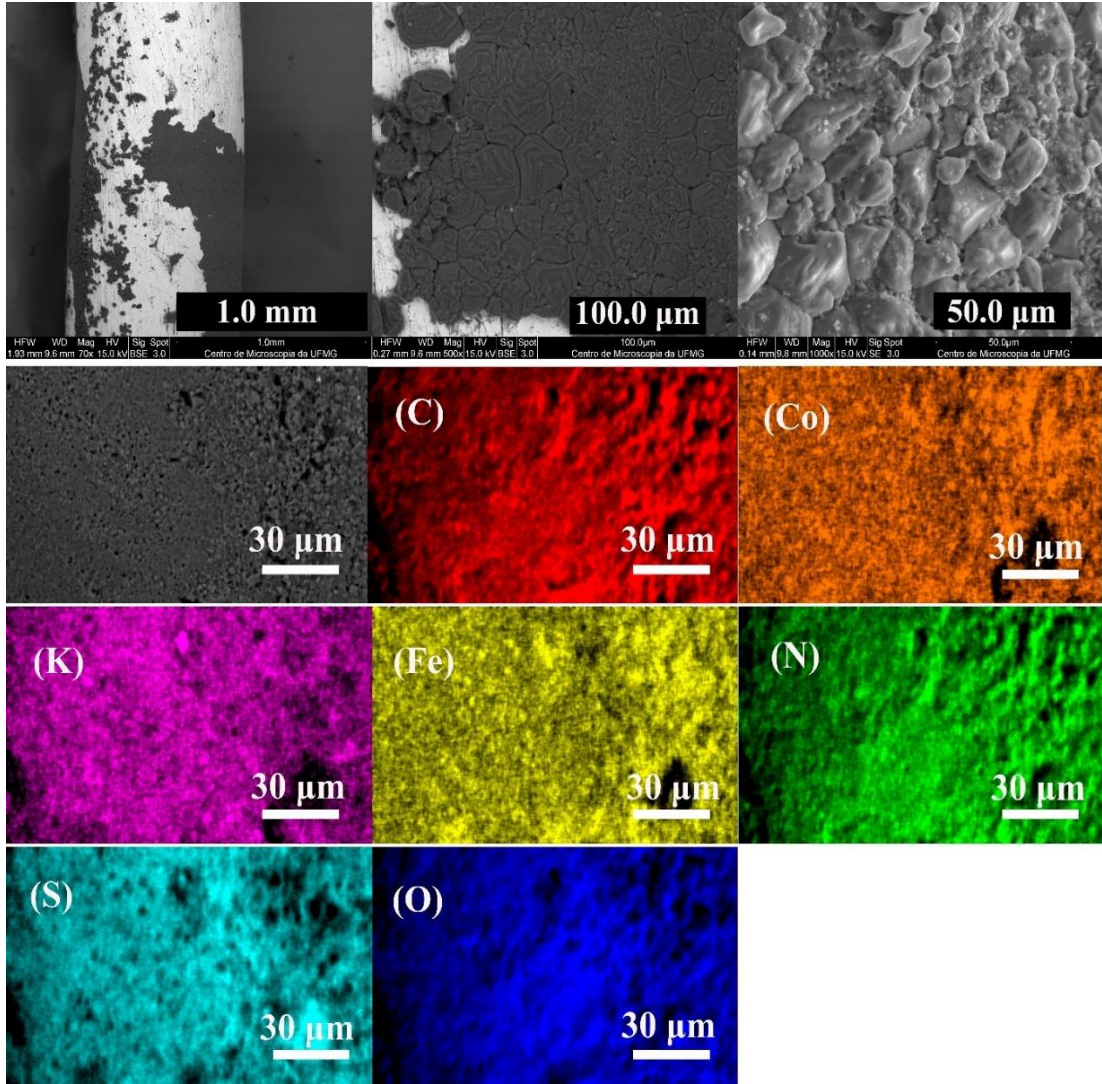


Fonte: Próprio Autor

A morfologia do filme de CoHCF está apresentada pela Figura 19, em que são apresentadas 3 ampliações. Para a escala de 1.0 mm, observa-se a presença de algumas regiões em que houve uma melhor aderência, e outras mais distribuídas devido ao manuseio para a análise. Já para a imagem com maior aproximação, 100.0 μm , observa-se melhor a distribuição da estrutura do filme fino, as redes estruturais são maiores em comparação com outros filmes já apresentados, e pela escala de 50.0 μm , é possível distinguir melhor a distribuição dos grãos obtidos que apresentam tamanho médio na faixa de 10.0 μm , que pode ser atrelado ao maior a maneira da organização da morfologia do filme durante o processo de síntese.

O mapa químico obtido em uma região do grão na escala de 30.0 μm com vários cristais, na ordem de 2.0 μm . A distribuição indicada, envolve os elementos C, Co, K, Fe, N, S e O. Sendo que a presença do enxofre (S) pode ser ligada ao contra-íon, aparece da rota de síntese que envolve ácido sulfúrico ou até mesmo pela formação de sal residual devido as concentrações e lavagem do eletrodo, que pode ter sido um sal de sulfato de potássio. Pela distribuição, pressupõe-se que a estrutura do composto roda em torno de $\text{K}_{1-x}\text{Co}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6].y\text{H}_2\text{O}$. Além disso, pelo EDS obtido, vemos os elementos S, Pt, K, C, Ca, N, O, Fe, Co e Al, em que a presença do cálcio pode ser atrelada a algum contaminante inesperado durante a síntese pelo fato de não haver nenhum reagente envolvendo cálcio, a platina aparece devido ao fio de Pt utilizado e Al pelo suporte utilizado para a amostra, mas todos os outros elementos obtidos, condizem com o esperado para o PBA aqui descrito.

Figura 19 – Microscopia do filme CoHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS.



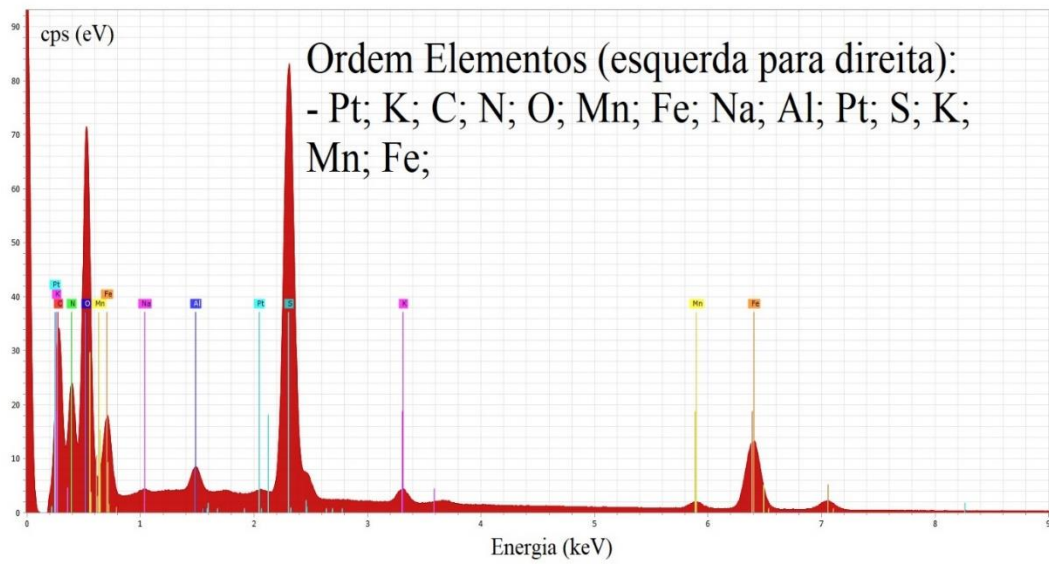
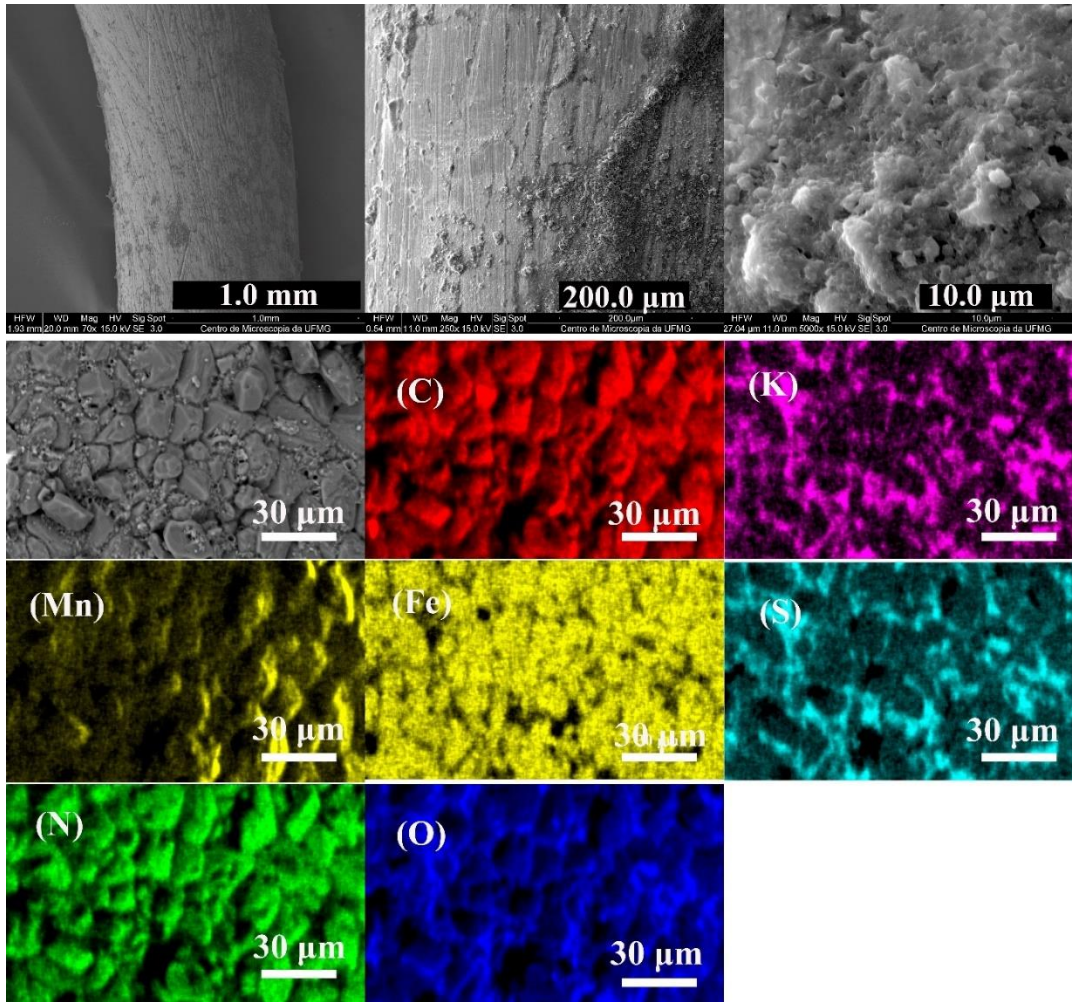
Fonte: Próprio Autor

Por fim, o último filme analisado, sob o ponto de vista de sua morfologia e composição, foi o MnHCF, nas ampliações de 1.0 mm, 200.0 μm e 10.0 μm , conforme Figura 20, em conjunto com mapa químico na mesma figura. Para a primeira ampliação, escala de 1.0 mm, tem a representação do filme de MnHCF na superfície do fio de platina, mostrando algumas regiões de maior concentração, no que diz questão a aglomerados do composto sintetizado. Em sequência, a escala à 200.0 μm mostra uma região com um maior aglomerado formado na superfície do fio e por último, mostra-se a escala à 10.0 μm em que é possível uma melhor visualização no que diz questão aos aglomerados de grãos formados, representando o filme de MnHCF. Pela escala podemos aproximar um tamanho de grão em torno 2.0 μm , mas pelas imagens obtidas eles estão bem próximos entre si.

Avaliando a análise do mapa químico, aproximação de 30.0 μm , é possível visualizar a distribuição entres os elementos de maior intensidade e esperado para o filme de MnHCF, sendo eles C, K, Mn, Fe, S, N e O. Em que o enxofre presente, agindo como contra íon, aparece possivelmente pela síntese contendo H_2SO_4 . E dando sequência ao EDS também apresentado, além dos elementos já informado, tem a presença de Pt proveniente do fio usado como eletrodo, Al constituinte do suporte usado nas amostras e uma ligeira presença de Na, que vem como algum contaminante na amostra.

Com base nos elementos identificados e estruturas possíveis para o hexacianoferrato de manganês, pela presença de K e Mn, o composto formado, sem encaixaria em estrutura próxima à $\text{K}_{1-x}\text{Mn}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6].y\text{H}_2\text{O}$.

Figura 20 – Microscopia do filme MnHCF com (a) mapa químico e respectivo (b) EDS.



Fonte: Próprio Autor

5.2. Caracterização Eletroquímica dos Filmes Finos

A caracterização eletroquímica se apresenta com base em duas técnicas. A primeira delas é a Voltametria Cíclica (CV), usada na síntese eletroquímica dos filmes finos de PBAs em eletrodo de platina demonstrando o comportamento durante a síntese e a análise do comportamento desses filmes finos como eletrodos de inserção de prótons (H^+) em solução 4M H_2SO_4 , que previamente determinada como a concentração de melhor eficiência dentre as testadas no trabalho realizado por (COSTA,2020).

A análise de EQCM, vem como um complemento da voltametria cíclica pelo seu interessante uso no estudo da variação de massa com base da equação de Sauerbrey. Dessa forma pôde se obter conhecimentos e formulação de um mecanismo que englobe a questão a inserção/deinserção de prótons, além, é claro, adquirir informação quanto a espessura do filme formado.

5.2.1. Voltametria Cíclica (CV)

As metodologias descritas na literatura em eletrossínteses de filmes finos dos PBAs usam carbono vítreo ou eletrodos preparados especialmente a formação do filme, além é claro dos eletrólitos variados. Dessa forma, os resultados a seguir podem ser considerados como uma novidade para os estudos envolvendo esses tipos de filmes finos, por ser uma metodologia original pela adaptação da literatura.

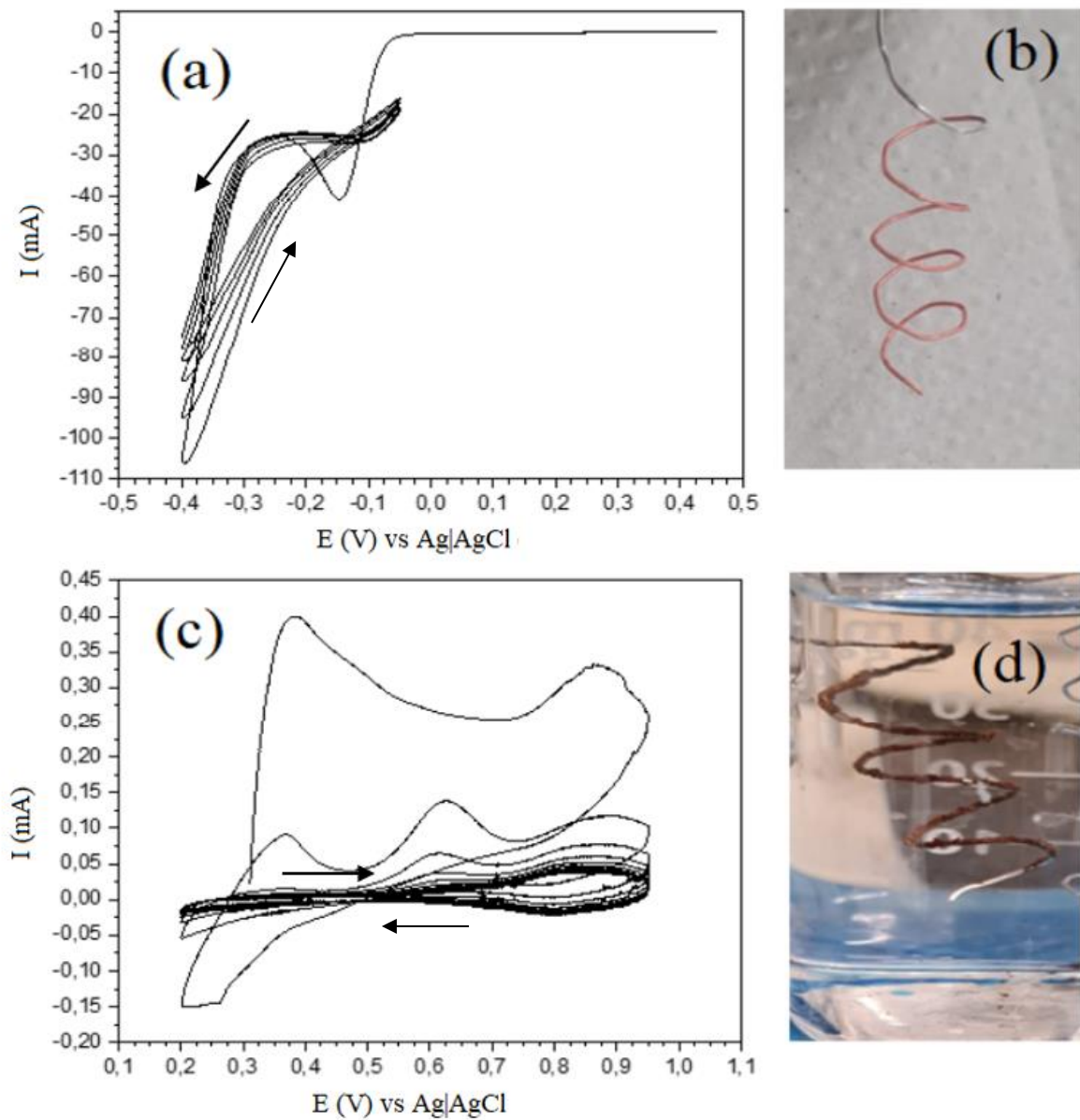
Um ponto interessante para a formação dos filmes em eletrodo de platina é que tanto a velocidade da corrida quanto os potenciais iniciais e finais e o sentido de varredura em potencial podem interferir diretamente no comportamento do filme e sua estabilização. Além disso, de acordo com os vários estudos publicados que envolvem uma proposição dos mecanismos relacionados à inserção iônica para um certo íon de interesse, são comuns nesses mesmos trabalhos, o envolvimento de íons como, por exemplo, K^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Li^+ , Na^+ e NH_4^+ . Entretanto estudos envolvendo a inserção de prótons se tornam mais escassos, o que dificulta a proposição exata de mecanismos de reações redox para reações que envolvam exclusivamente um meio ácido puro em relação a outros íons, o que leva a apenas à presença de prótons para que ocorra a transferência eletrônica e contra íons para o equilíbrio e isso será discutido para os filmes formados quanto à questão dos mecanismos associados.

5.2.1.1. CuHCF

O primeiro filme a ser explorado é o CuHCF. A metodologia usada passou por diversas alterações, tomando como base estudos pré-estabelecidos na área desse composto de modo a chegar à melhor adequação para este trabalho. A Figura 21, apresenta os resultados referentes à síntese do filme, sendo Fig.32a a deposição de cobre sob o eletrodo de platina de -0,05 V à -0,40 V, à velocidade de 20 mVs⁻¹, sendo 5 ciclos o suficiente para que ocorresse uma boa deposição e aderência de cobre à platina, como visto em Fig.21b.

A Fig.21c mostra o resultado da formação do filme durante a síntese, confirmando segundo Siperko; Kuwana (1987) a redução na corrente, tendendo a valores próximos de 0 A a medida que ocorre a síntese, em que isso ocorre pois inicialmente tem-se a saída de cobre do eletrodo recoberto que ao encontra com o ferrocianeto presente no eletrólito reage na interface do eletrodo dando origem ao filme, que é representado pelos ciclos de menor corrente. Na Fig.21d, o escurecimento da superfície para um tom marrom-avermelhado, característico do hexacianoferrato cúprico quando sintetizado com K₄Fe(CN)₆ (CHEN; CHAN, 2003). O que confirma a presença do composto. Além disso, em Fig.21d tem o gráfico da síntese do CuHCF, que deve ser realizado em velocidade lenta para que enquanto ocorra o processo de saída de cobre na superfície do cátodo, o ferrocianeto, ao se reduzir, forma juntamente o CuHCF, e juntamente no mesmo gráfico, é possível perceber dois picos característicos do ferrocianeto no processo Fe^{II}/Fe^{III} na faixa de meio potencial de $E_{1/2} = 0,83$ V. (TRÓCOLI; KASIRI; LA MANTIA, 2018)

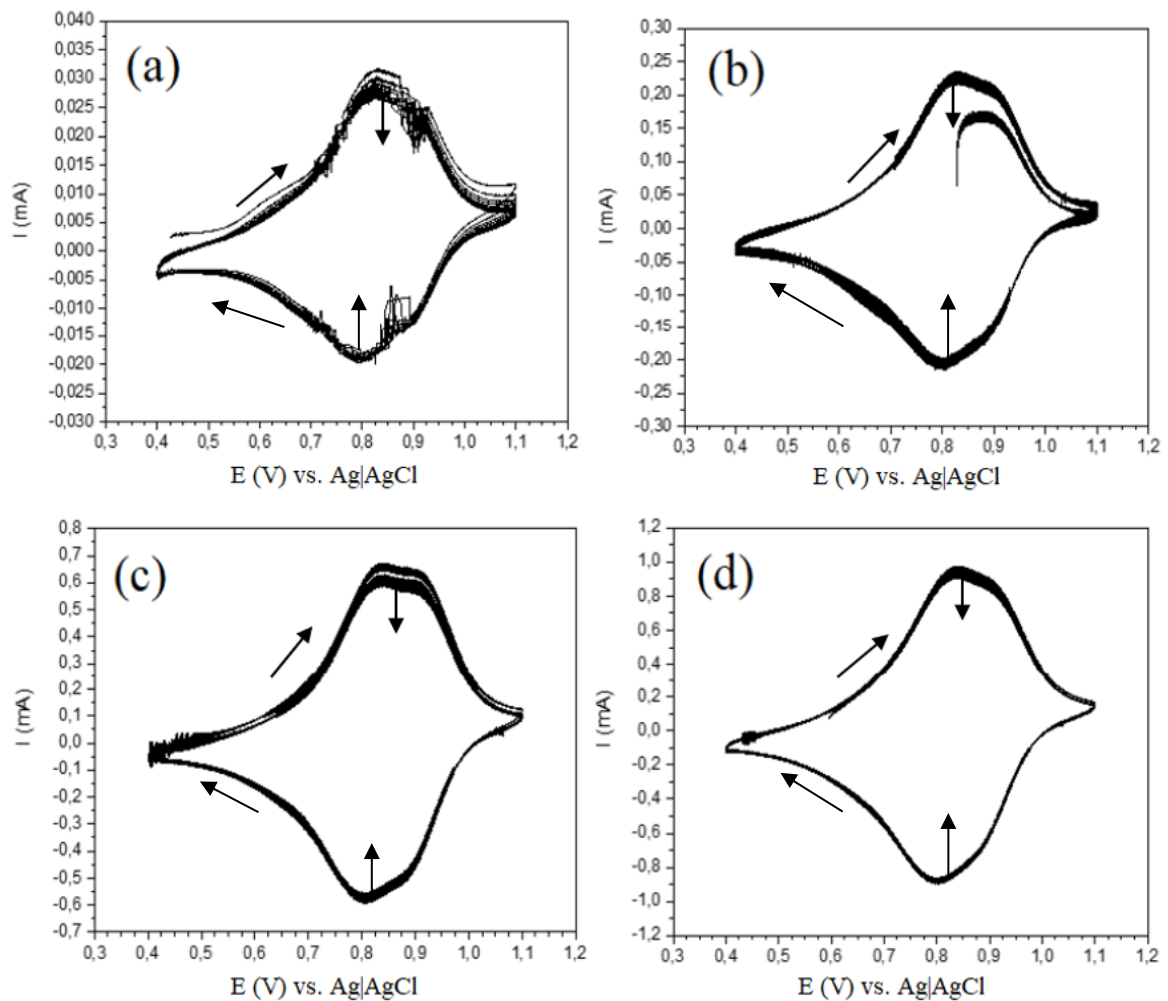
Figura 21 – (a) Deposição de cobre sob fio de platina, -0,05 V a -0,45 V, 20 mVs⁻¹. (b) Aspecto físico do fio de platina recoberto com cobre. (c) Formação Filme Fino CuHCF, 0,95 V a 0,20 V, 2 mVs⁻¹. (d) Aspecto físico filme fino CuHCF.



Fonte: Próprio Autor

O filme foi seco à temperatura ambiente, até a redução da umidade e foi estudado em solução 4M H_2SO_4 . A análises do comportamento eletroquímico do filme foram feitas em diferentes velocidades de varredura entre 1,10 V e 0,40 V, Figura 22.

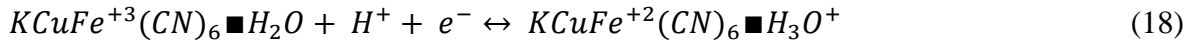
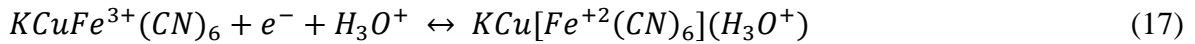
Figura 22 – CV filme fino CuHCF em 4M H_2SO_4 , 1,10 V a 0,40 V, em diferentes velocidades de varredura (a) 1 mVs^{-1} , (b) 10 mVs^{-1} , (c) 30 mVs^{-1} , (d) 50 mVs^{-1} .



Fonte: Próprio Autor

Os voltamogramas da Figura 22, mostram a presença de 2 picos de oxidação em 0,80 V e 0,88 V e 2 picos de redução em 0,80 V e 0,89V, associados ao par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ e o outro par a alguma oxirredução que pode estar associada ao cobre, envolvendo transição entre $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ de maneira a possibilitar a inserção das espécies carregadas no interior do filme, mas não a estudo diretos que mencionem essa questão. E comportamento que pode ser interpretado a partir do mecanismo de inserção de prótons, é dado pela Equação 17 e Equação 18.

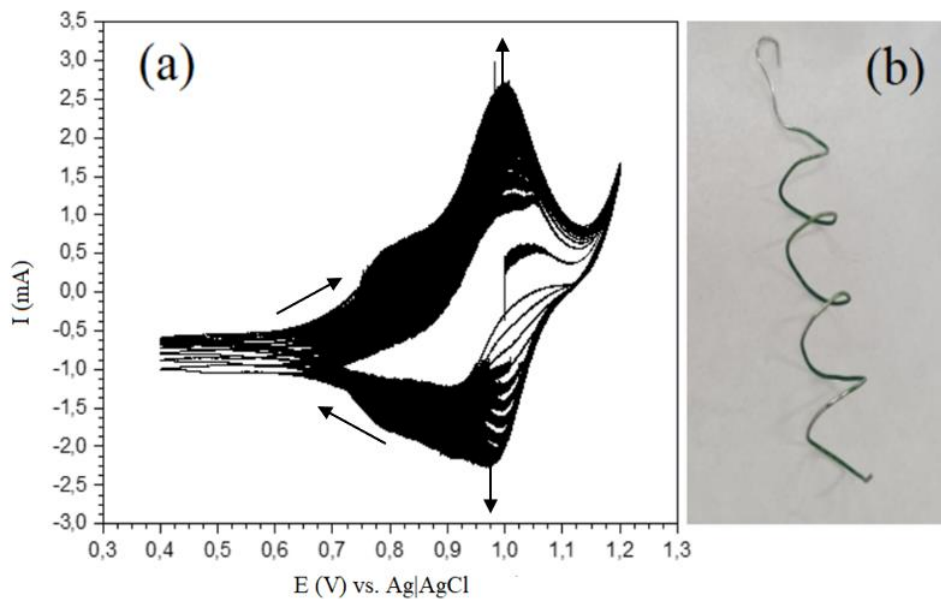
Considerando que o filme pode ser representado pela fórmula química $\text{K}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, considerando a hidratação. Pelos mecanismos envolvendo trabalhos anteriores na área de inserção iônica e correlacionando com o mecanismo de Grotthus, o próton poderia ser inserido à estrutura por difusão das espécies H^+ que se ligam nas moléculas coordenadas de água ou ser carregado pelo íon hidrônio até a estrutura, em que ao adentrar nos interstícios sua movimentação se daria pelo mecanismo veicular (AGMON, 1995).



5.2.1.2. VHCF

O VHCF seguiu uma metodologia única de formação do filme, como descrito anteriormente. A partir da solução e montagem usada, aplicou-se um potencial de 1,20 V a 0,40 V, a uma velocidade de 5 mVs^{-1} teve o resultado satisfatório. A Figura 23 mostra o voltamograma da formação do filme (23a) evidenciando mais de um par redox, sendo os picos em torno de 0,97 V na oxidação e 1,00 V na redução associados ao par ferrocianeto, e em picos em torno de 0,80 V na oxidação e 0,85 V na redução às variações dos estados redox do próprio vanádio presente na estrutura, cujos mecanismos serão apresentados posteriormente. O filme de VHCF tem um tom esverdeado (23b), mas pode apresentar tom dourado dependendo do potencial inicial para a CV (L; LI FENGBIN, 1986).

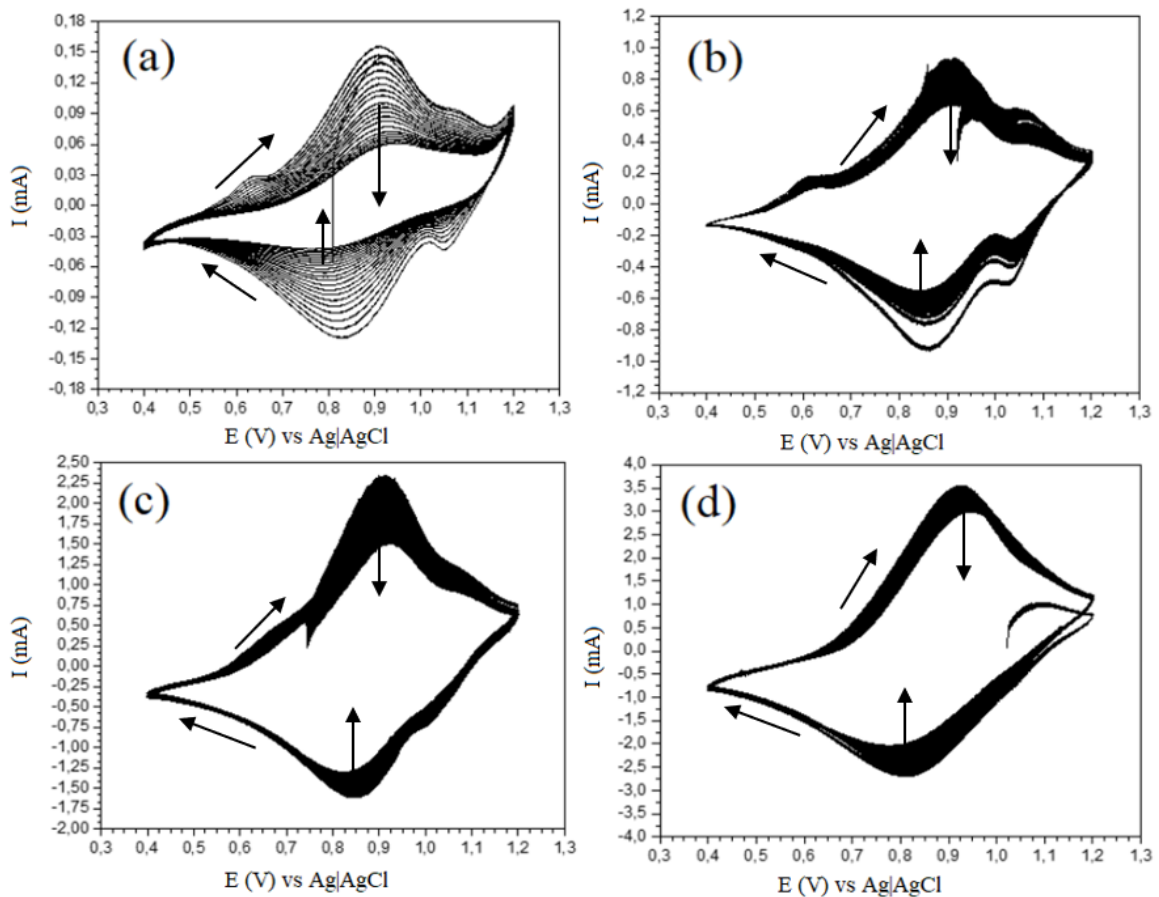
Figura 23 – (a) Formação Filme Fino VHCF, 1,20 V a 0,40 V, 5 mVs^{-1} . (b) Aspecto físico do filme de VHCF formado.



Fonte: Próprio Autor

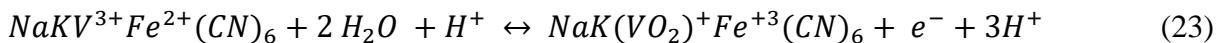
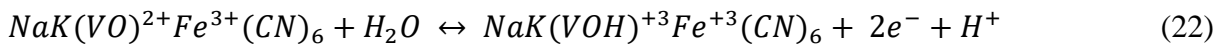
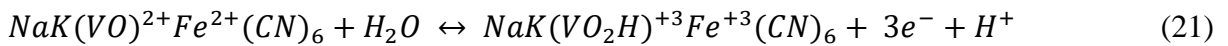
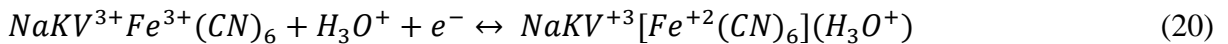
A confirmação da presença do filme juntamente com a análise do seu comportamento em solução 4M H₂SO₄ está apresentada na Figura 24. As condições da análise foram de 1,20 V a 0,40 V, variando as velocidades. Inicialmente, percebe-se que em velocidades mais lentas como 2 mVs⁻¹ e 5 mVs⁻¹, tem a presença de mais picos redox do composto sintetizado, que estaria atrelado a variações no estado redox do vanádio, como V⁺, V⁺³ e V⁺⁵, com base na entrada de prótons e interação com as moléculas de água no interstícios do complexo (L; LI FENGBIN, 1986). Esses picos podem ser caracterizados pelos potenciais em 0,62 V, 1,07 V na oxidação e 1,03 V na redução. Enquanto isso, em todas as velocidades analisadas, temos os picos característicos do ferrocianeto com o ferro alterando entre os estados Fe^{II}/Fe^{III} em 0,86 V na redução e 0,91 V na oxidação.

Figura 24 – CV do filme fino VHCF em 4M H₂SO₄, 1,20 V a 0,40 V, em diferentes velocidades de varredura (a) 2 mVs⁻¹, (b) 5 mVs⁻¹, (c) 20 mVs⁻¹, (d) 50 mVs⁻¹.

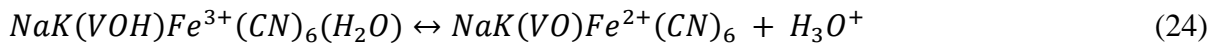


Fonte: Próprio Autor

Com base essa análise dos gráficos e velocidades, considerando a solução estudada e tomando como base um estudo desenvolvido por Li Fengbin (1986), os possíveis mecanismos propostos para os estados do vanádio e estrutura do composto durante a CV, podem ser representados da seguinte forma pelas Equações 20, 21, 22, 23. Nesse caso, o vanádio ligante a algum composto que faça parte da estrutura, que no nosso caso será considerado K e Na, com base no MEV-EDS, e para cada variação nos estados do vanádio determinadas pelas análises de CV em faixa de potencial terá um par respectivo. A equação 24, baseando no trabalho de Liu; Dong (1997), relaciona de modo geral dois pares de reações para o vanádio dependendo da sua ligação com O e H.



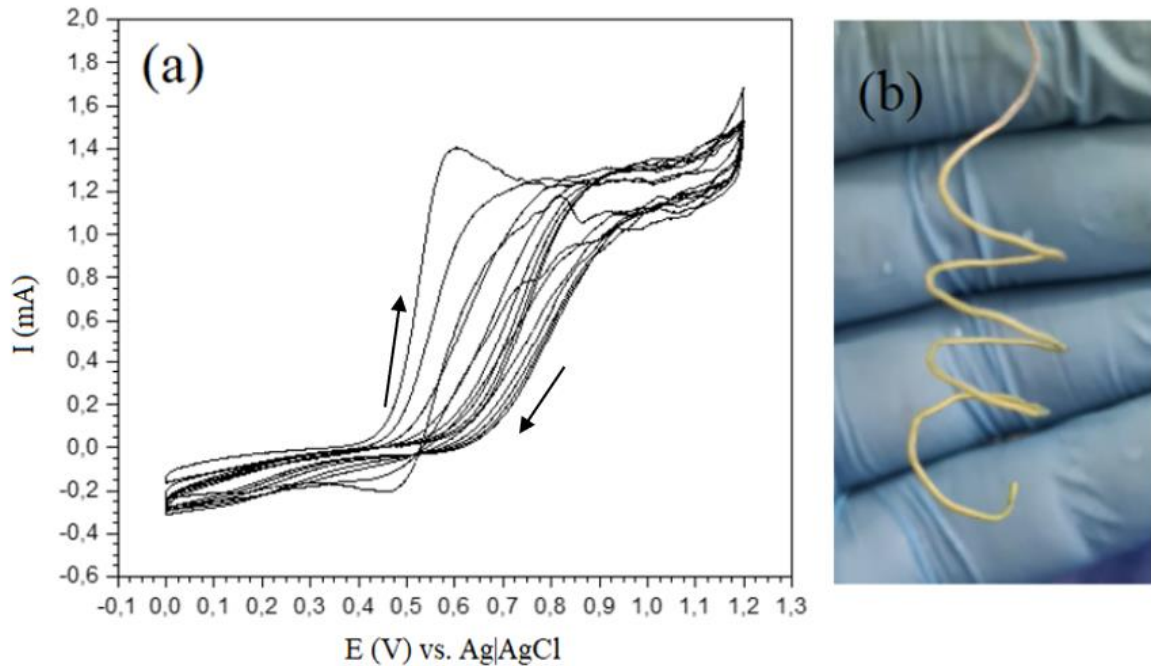
Segunda Proposta de Mecanismo Envolvendo Interação Vanádio e Água/Oxigênio



5.2.1.3. ZnHCF

O filme de ZnHCF, assim como o filme de VHCF, passou por uma única etapa de síntese, envolvendo a aplicação da técnica da CV, Figura 25, a uma solução recém preparada descrita anteriormente na metodologia. No voltamograma da Fig.25a, o potencial aplicado foi de 0,00 V a 1,20 V à velocidade de 20 mVs⁻¹, em que 10 ciclos apresentaram um bom resultado para a deposição do filme, Fig.25b, o qual possui um tom verde claro.

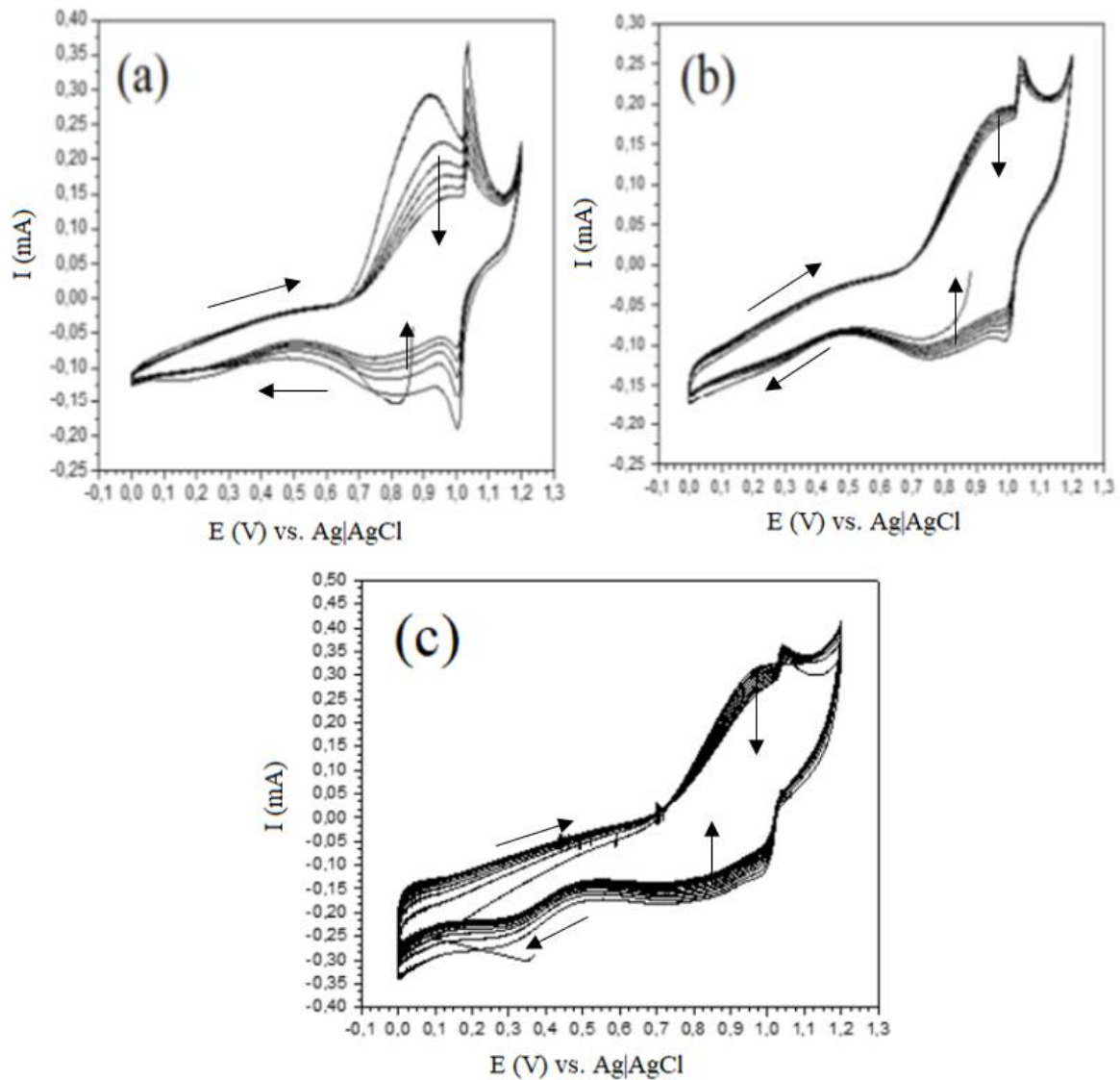
Figura 25 – (a) Formação filme fino ZnHCF, 0,00 V a 1,20 V, 20 mVs⁻¹ velocidade de varredura à 20 mVs⁻¹ (b) Aspecto físico do filme fino de ZnHCF.



Fonte: Próprio Autor

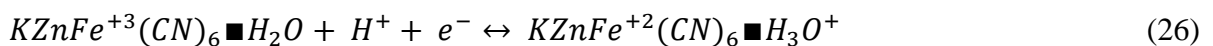
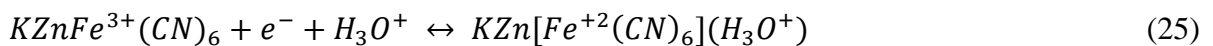
O mesmo filme, após a secagem à temperatura ambiente, até que perdesse parte da umidade da solução de síntese, foi testado em solução 4M H₂SO₄, e voltametrias a diferentes velocidades de varredura foram feitas, Figura 26. Os gráficos apresentam os resultados com variação de potencial de 1,20 V a 0,00 V, ambos por 5 ciclos, as velocidades de 2 mVs⁻¹ (26a), 5 mVs⁻¹ (26b) e 20 mVs⁻¹ (26c). O comportamento obtido condiz com um estudo realizado por Feng; Stradiotto (2011) também feito para um estudo de ZnHCF em eletrodo de platina, o que afirma a formação do filme pela CV, juntamente com as técnicas de caracterização estrutural já discutidas neste trabalho.

Figura 26 – CV filme fino ZnHCF em 4M H₂SO₄, 1,20 V a 0,40 V. Velocidades de varredura (a) 2 mVs⁻¹, (b) 5 mVs⁻¹, (c) 20 mVs⁻¹.



Fonte: Próprio Autor

A presença de dois pares redox em 0,80 V na redução e 0,90 V na oxidação, são atrelados à oxirredução do ferrocianeto de $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ e a presença de outro par redox na faixa de 1,0 V na redução e 1,05 V na oxidação pode indicar oxirredução do próprio Zn entre seus estados +2 e +1 pela inserção e de-inserção de prótons associados. O mecanismo envolvido no ZnHCF se assemelha ao CuHCF, com relação ao transporte de H^+ ao longo de reação, ou entrada do íon hidrônio na estrutura. Isso pode ser definido pelas Equações 25, 26.

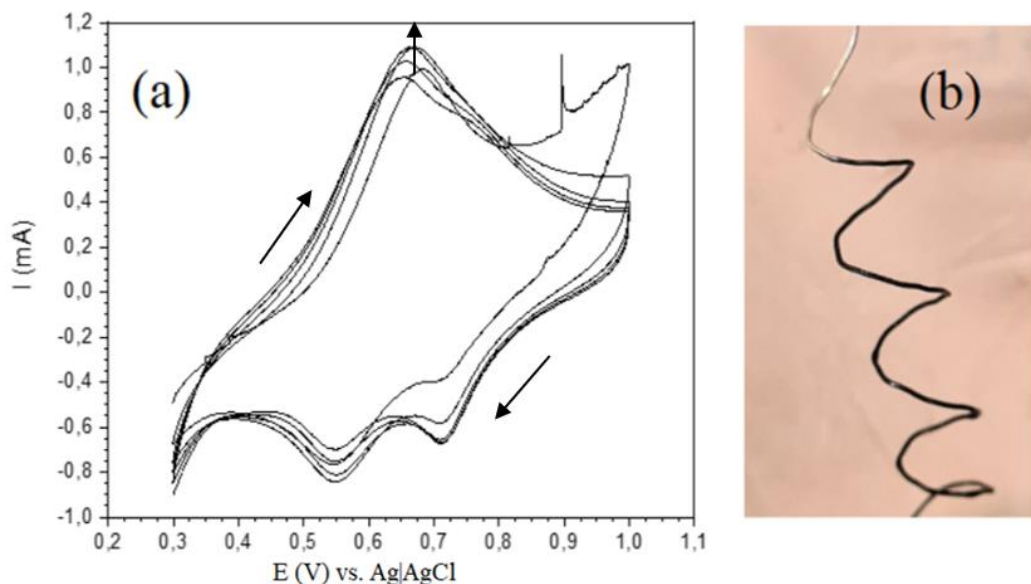


5.2.1.4. CoHCF

O filme fino de cobalto, CoHCF, foi eletrosintetizado de maneira similar ao CuHCF, claramente usando solução apropriada e parâmetros de deposição do cobalto na superfície da platina. Pela metodologia a deposição do Co ao fio de Pt foi feito por cronopotenciometria, e então formado na solução indicada pela técnica de CV, em que foi aplicado um potencial de 1,20 V a 0,30 V, em velocidade de 5 mVs^{-1} por 5 ciclos, conforme a metodologia. A Figura 27, apresenta o voltamograma durante a síntese do filme (27a) e uma figura ilustrando o filme de CoHCF formado (27b), cujo mesmo possui um tom escuro entre o azul e roxo, e ao perder parte da sua umidade à temperatura ambiente durante secagem e armazenamento sua tonalidade se torna um pouco mais clara.

No resultado obtido para a CV realizada, observa-se a presença de picos nos potenciais de 0,69 V na fase oxidativa e de 0,73 V e 0,57 V na fase redutiva, em que podemos associar ao par redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, em 0,69 V e 0,57 V, associado ao hexacianoferrato, e possivelmente em alguma variação no Co da estrutura em 0,69 V (LEZNA et al., 2002b).

Figura 27 – (a) Formação filme fino CoHCF, 1,20 V a 0,30 V, 5 mVs^{-1} . (b) Aspecto físico do filme fino de CoHCF.

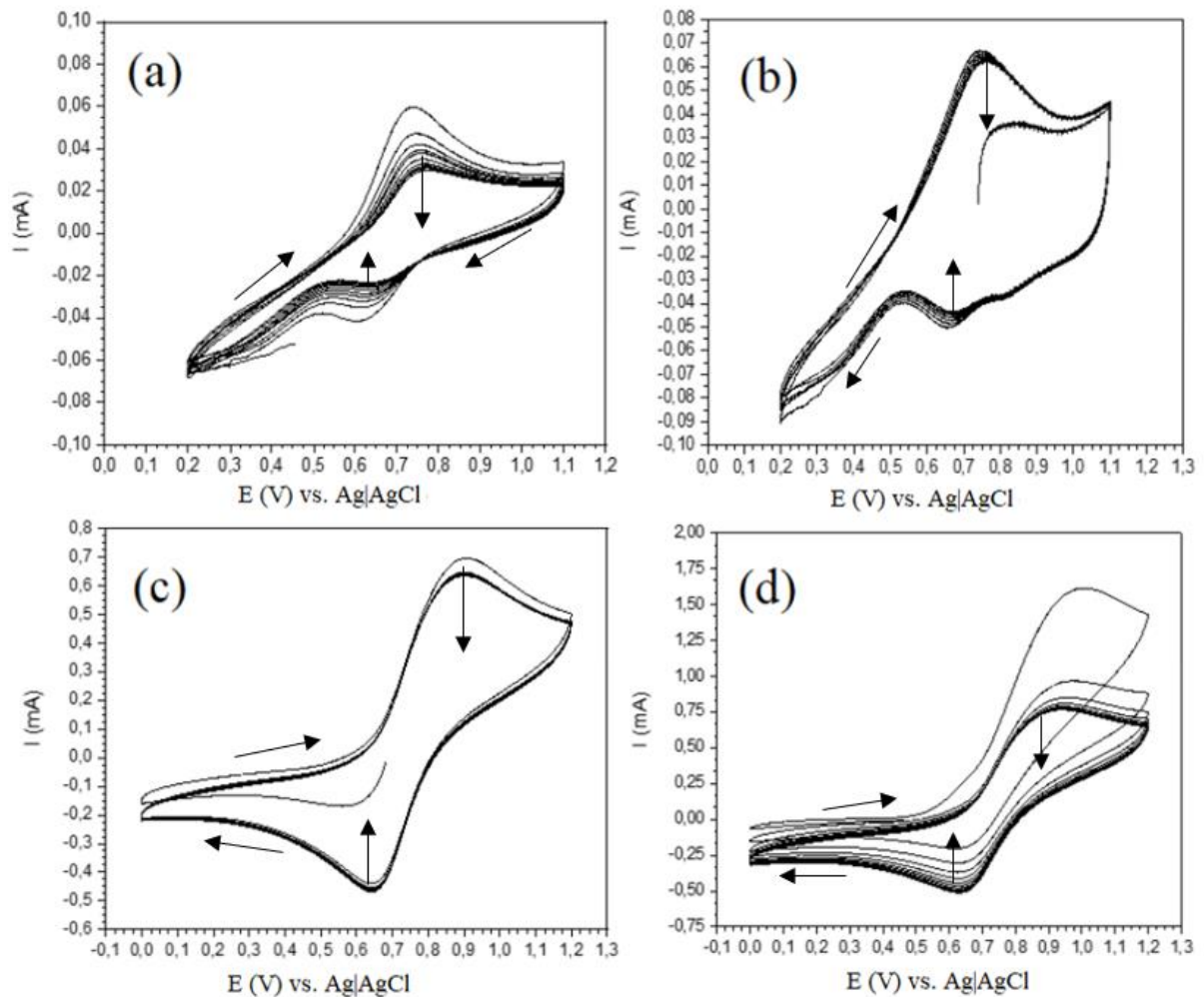


Fonte: Próprio Autor

O filme de CoHCF foi então submetido às análises de voltametria cíclica em solução 4M de

H_2SO_4 , na faixa de potência de 1,10 V a 0,20 V, Figura 28, em velocidades de 2 mVs^{-1} (28a) e 5 mVs^{-1} (28b). Em ambos os gráficos se percebe que há os pares redox em 0,75 V e 0,62 V, similar à, referentes ao ferrocianeto, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, não havendo outros pares, o que indica um estado do cobalto em Co^{II} , em que o participante da reação nessa transferência de elétrons é o hidrogênio inserido na estrutura .

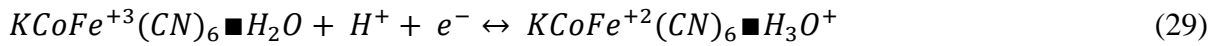
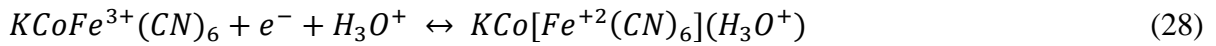
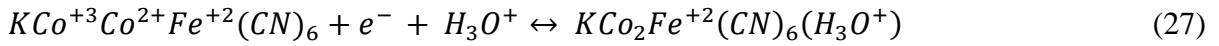
Figura 28 – Confirmação por CV filme fino CoHCF em 4M H_2SO_4 , 1,20 V a 0,40 V. Velocidade de varredura (a) 2 mVs^{-1} , (b) 5 mVs^{-1} , (c) 10 mVs^{-1} , (d) 20 mVs^{-1} .



Fonte: Próprio Autor

O mecanismo proposto, assim como também avaliado para os outros compostos como o CuHCF e ZnHCF, segue descrito pela Equação 27, 28, 29 (KULESZA et al., 1998). Entretanto, segundo o trabalho desenvolvido por Lezna et al. 2002b, pode ocorrer a entrada de H_3O^+ na estrutura

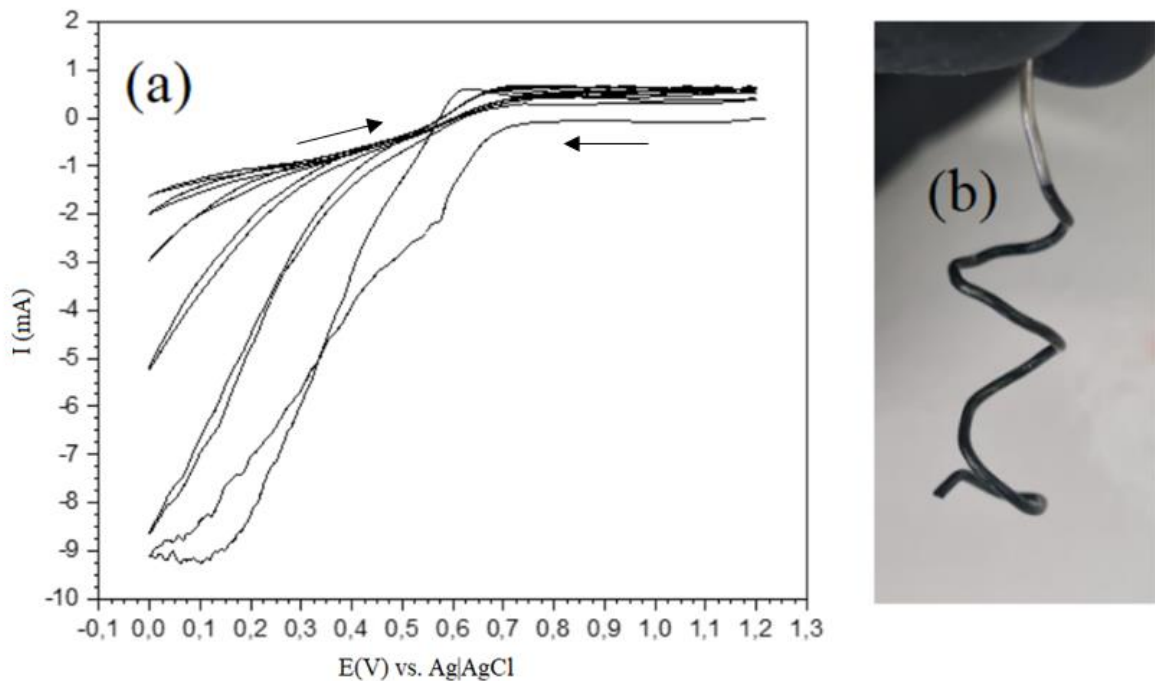
pela molécula de água que se encontra com H^+ do meio ácido, mas essa reação pode também envolver uma variação momentânea nos estados redox do cobalto, em que na mesma estrutura durante o processo redox, em sua transição, o cobalto pode estar em seu estado 3+ e 2+, Equação 30 .



5.2.1.5. MnHCF

O último filme fino envolvido neste trabalho, sintetizado e analisado foi o MnHCF, eletrosintetizado de forma similar aos filmes de CuHCF e CoHCF previamente discutidos neste trabalho. O fio de platina usado como eletrodo de trabalho foi coberto com manganês seguindo sua metodologia de deposição por cronopotenciometria, à potencial de -0,9 V por 3 minutos. A partir desse recobrimento, o eletrodo foi então inserido na sua solução pré-estabelecida e pela aplicação do potencial entre 1,20 V à 0,00 V à velocidade de 5 mVs^{-1} . A CV e uma ilustração do filme fino de MnHCF de cor verde escuro são mostrados na Figura 29.

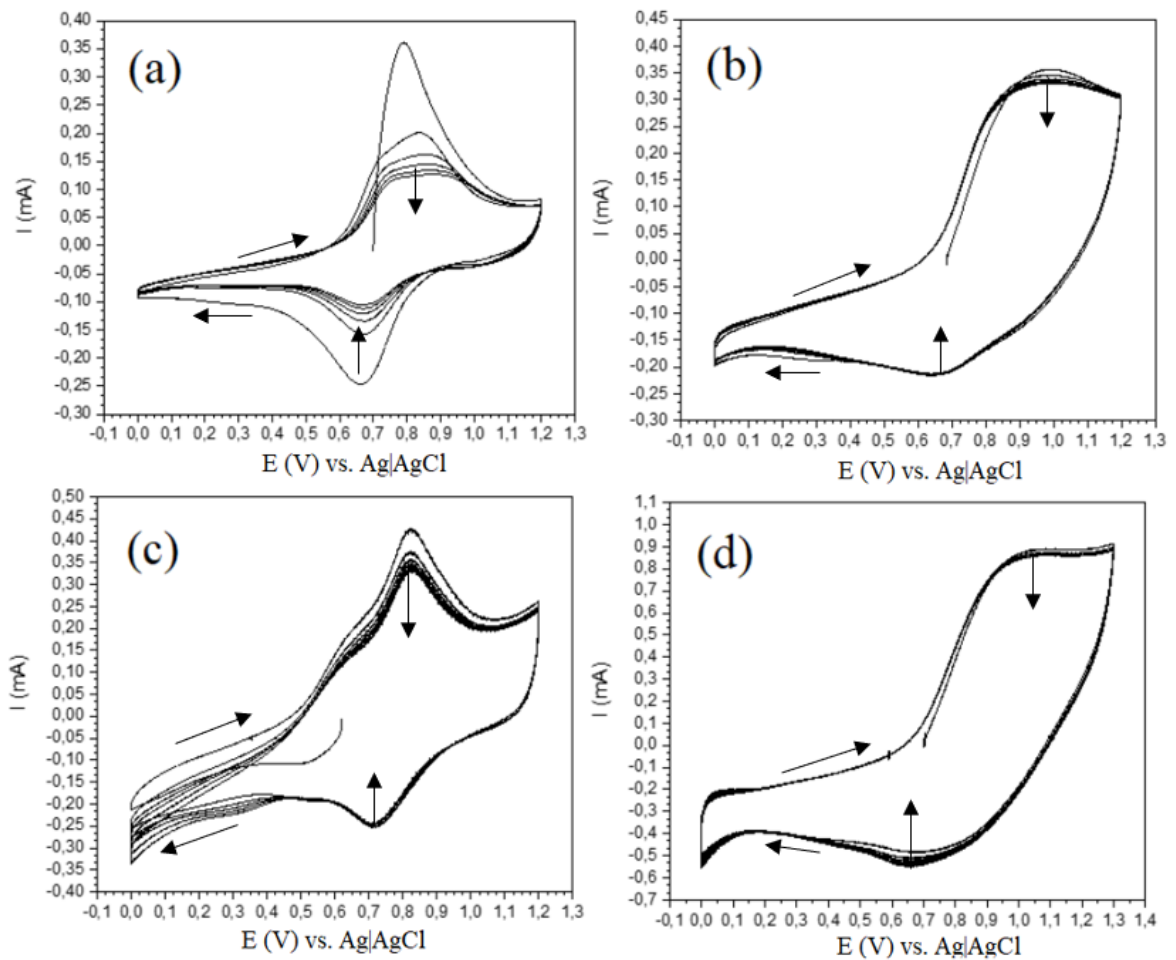
Figura 29 – (a) Formação filme fino MnHCF, 1,20 V a 0,00 V, 5 mVs^{-1} . (b) Aspecto físico do filme fino de MnHCF.



Fonte: Próprio Autor

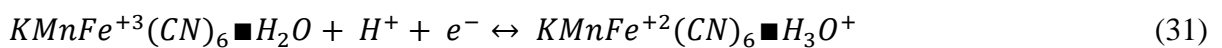
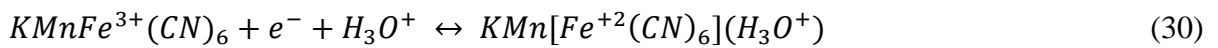
O filme fino de MnHCF foi então estudado em relação a inserção de prótons pela solução de 4M de H_2SO_4 , e voltamogramas à velocidade de 2 mVs^{-1} , 5 mVs^{-1} , 10 mVs^{-1} e 20 mVs^{-1} em potencial de 1,20 V a 0,00 V, mostrados na Figura 30, foram estudados, (30a), (30b), (30c) e (30d) respectivamente. Observamos a presença de um único par redox perceptível em 0,70 V na redução e 0,88 V na oxidação que condiz com os estudos envolvendo a oxirredução do ferrocianeto, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, em PBAs (TACCONI; RAJESHWAR, 2003). O manganês então fica estável no estado Mn^{II} e pela transferência de elétrons e reações redox a inserção de H^+ na estrutura pode ser atrelada ao comportamento esperado para o MnHCF para o eletrólito usado.

Figura 30 – Confirmação por CV filme fino MnHCF em 4M H_2SO_4 , 1,20 V a 0,40 V. Velocidade de varredura (a) 2 mVs^{-1} , (b) 5 mVs^{-1} , (c) 10 mVs^{-1} , (d) 20 mVs^{-1} .



Fonte: Próprio Autor

O mecanismo proposto segue descrito logo abaixo pela Equação 30 e 31, já descritas para os outros compostos, com exceção do VHCF que possui interações diretas com o oxigênio e hidrogênio.



5.2.2. Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo (EQCM)

A técnica da EQCM utilizada neste trabalho teve como finalidade de estudar as trocas iônicas durante os processos eletroquímicos dos materiais à base de hexacianoferratos desenvolvidos na forma de filmes finos. As análises envolveram variações de massa quantificadas pela equação de Saurbrey, durante os processos de oxirredução em solução 4M de H₂SO₄.

O eletrodo da microbalança funcionará como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag|AgCl (KCl sat.). As relações de massa foram dadas em termos de $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pelo fato de que partes do filme que se encontram com menos adesão superficial ao eletrodo de trabalho, acabam se soltando da superfície da platina.

Vale ressaltar sobre a maneira de funcionamento do equipamento da microbalança com relação à sua captação de dados que será mostrada da maneira bruta de obtenção dos dados para as relações entre EQCM e CV para cada filme e pela manipulação dos dados via software origin para melhor visualização no comportamento dos mecanismos para tal discussão.

Os dados brutos obtidos pelo software funcionam com base nas variações percebidas pelo equipamento quando ocorrem os processos de transição entre os fenômenos de inserção. Ao detectar uma deformação na superfície do eletrodo, ocorre um deslocamento da curva, no sentido positivo ou negativo em relação à linha de base (região de delta nulo, portanto o zero). Dessa forma para avaliar a verdadeira variação mássica se deve avaliar a variação de massa em uma mesma linha de base que foi demarcada em cada figurinha indicando a média de variação entre os ciclos, mostrado nos gráficos envolvendo a EQCM e a CV. Já para a relação mostrada de Corrente vs Tempo vs Massa/Area, o deslocamento foi corrigido para melhor compreensão dos fenômenos da reação ao longo dos ciclos.

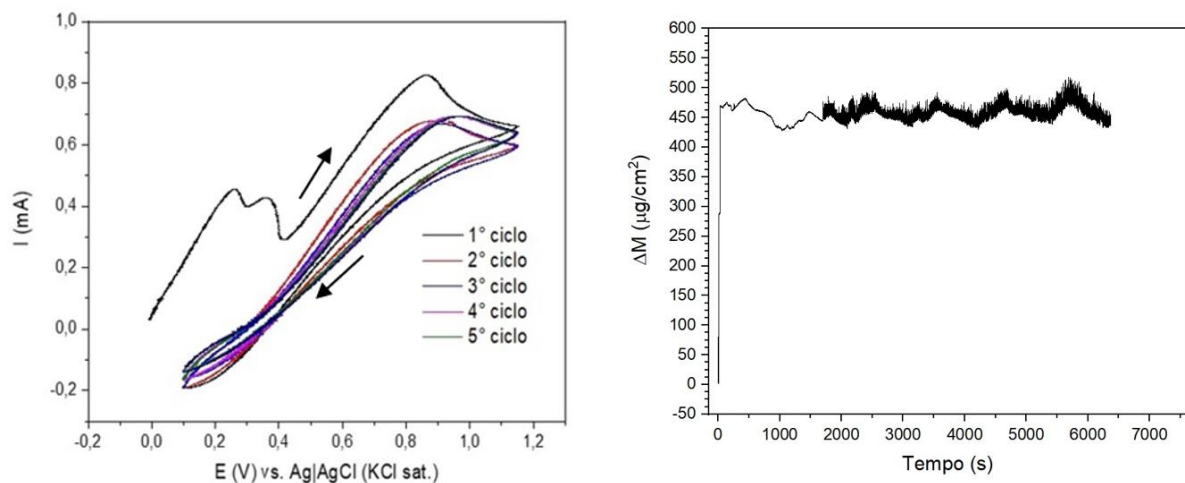
Outro fator importante é a busca pela compreensão dos mecanismos associados à inserção de prótons considerando o então mecanismo de Grotthus e a mobilidade dos cátions H⁺ na estrutura, pensando no mecanismo veicular associado, em que pelo comportamento dos processos de inserção seu mecanismo foi introduzido. Os mecanismos propostos com base nos resultados da EQCM tomaram como fundamentos outros estudos na literatura que também estudaram e avaliaram o comportamento de materiais em soluções aquosas cujo interesse era buscar compreender a relação do transporte iônico associados no processo, os trabalhos principais tomados como base, foram os trabalhos de (KANO; MIYAI; OOI, 1995; YANG et al., 2022; ZHOU et al., 2021).

5.2.2.1. *CuHCF*

Seguindo a mesma metodologia aplicada para o CuHCF obtido em fio de platina, o filme formado para a microbalança está apresentado na Figura 31. No gráfico temos a formação do filme representada por 5 ciclos de CV. No gráfico, percebe-se uma longa inclinação na curva que pode ser justificada por comportamentos resistivos tanto do próprio eletrólito, quanto da própria resistência no equipamento/eletrodo durante a voltametria. No gráfico da EQCM à direita, temos a representação da variação de massa, ΔM , em ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) por Tempo em (s). Os picos que aparecem entre a comparação de massa inicial e final representação reações redox no próprio eletrólito, dada pelas regiões onde ocorre um deslocamento, como informado na introdução das análises da microbalança, que não são importantes considerando o filme dado que não é o eletrólito de interesse.

Na formação do filme, obtive-se um delta total aproximado de $460 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, captado pelo ponto 0 e a linha base dos fenômenos indicada no gráfico que foi direcionado para o estudo na solução ácida de $4\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Figura 31 – Formação Filme CuHCF por EQCM, em $4\text{M H}_2\text{SO}_4$, $1,150 \text{ V}$ a $0,100 \text{ V}$, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



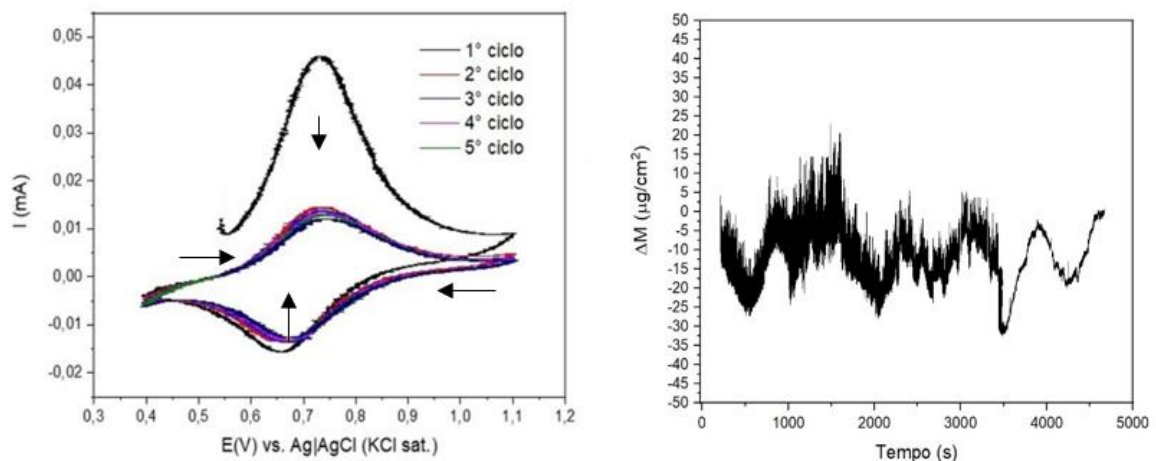
Fonte: Próprio Autor

As Figuras 32, 33, 34 e 35, mostram os filmes nas velocidades de 2 mVs^{-1} , 5 mVs^{-1} , 10 mVs^{-1} e 20 mVs^{-1} , respectivamente, juntamente com cada gráfico referente à técnica da EQCM à sua direita. No gráfico da EQCM, temos a representação dos ciclos indicado logo abaixo do gráfico, equivalente ao início do primeiro ciclo, considerando a indicação da oxidação e redução e a variação da massa foi tomada pela média entre os ciclos. Os ruídos que aparecem no

gráficos, é justificado pela questão envolvendo a fragilidade do filme fino de CuHCF na superfície do eletrodo que ao longo do processo da CV, algumas partes podem se soltar, caindo no eletrólito.

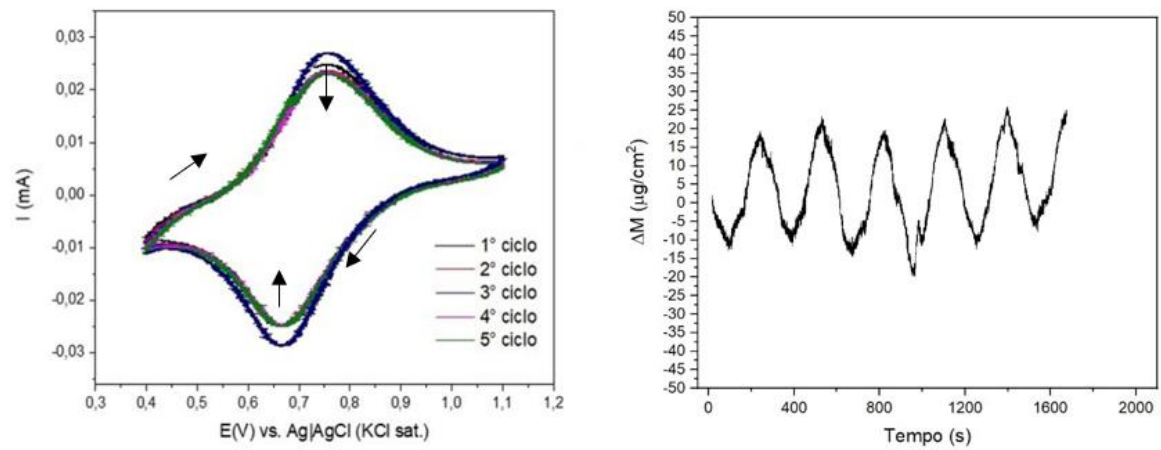
Inicialmente, avaliando as Figuras 32, 33, 34 e 35, temos que as variações de massa/área são relativamente parecidas, sendo elas $25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (32), $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (33), $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (34) e $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (35). Apesar do uso de diferentes velocidades de varredura por meio da CV, para as velocidades testadas, não houve diferenças significativas para tal variação. Se considerarmos os mecanismos propostos para as reações do CuHCF, observaríamos que as variações nos estados redox, estariam atrelados apenas aos estados de redução e oxidação do Fe no par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ dado pelos picos médios em 0,68 V (redução do filme) e 0,73 V (oxidação do filme). Visto isso, a transferência de carga envolveriam a inserção iônica, em que a entrada e saída poderia estar atrelada ao íon H_3O^+ que se insere na estrutura, ou aos cátions H^+ que seriam transportados pelas moléculas de H_2O por meio das redes de solvatação envolvendo as espécies que carregadas de H_5O_2^+ e H_9O_4^+ que transportam esse H^+ até sua entrada na estrutura do material, interagindo tanto com a água presente em seus interstícios, podendo elas estarem coordenadas com o CuHCF e então gerarem os processos redox pela transferência de cargas e elétrons. Também existe a possibilidade de participação do SO_4^{2-} na estrutura do filme, porém ele estaria associado ao par iônico, mas não é possível aferir esse comportamento apenas com os dados obtidos.

Figura 32 – Filme CuHCF por EQCM, em 4M H_2SO_4 , 1,10 V a 0,10 V, 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



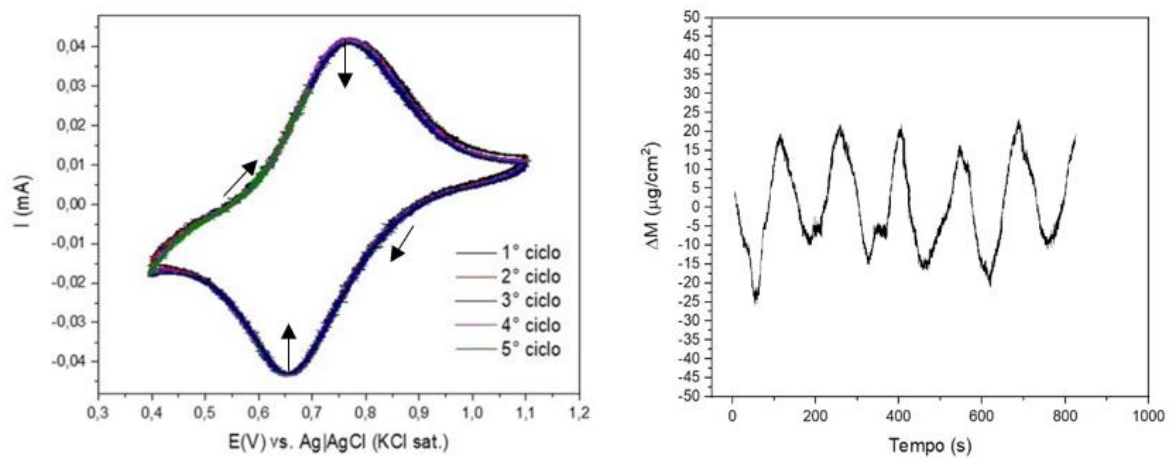
Fonte: Próprio Autor

Figura 33 – Filme CuHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,10 V, 5 mV.s⁻¹.



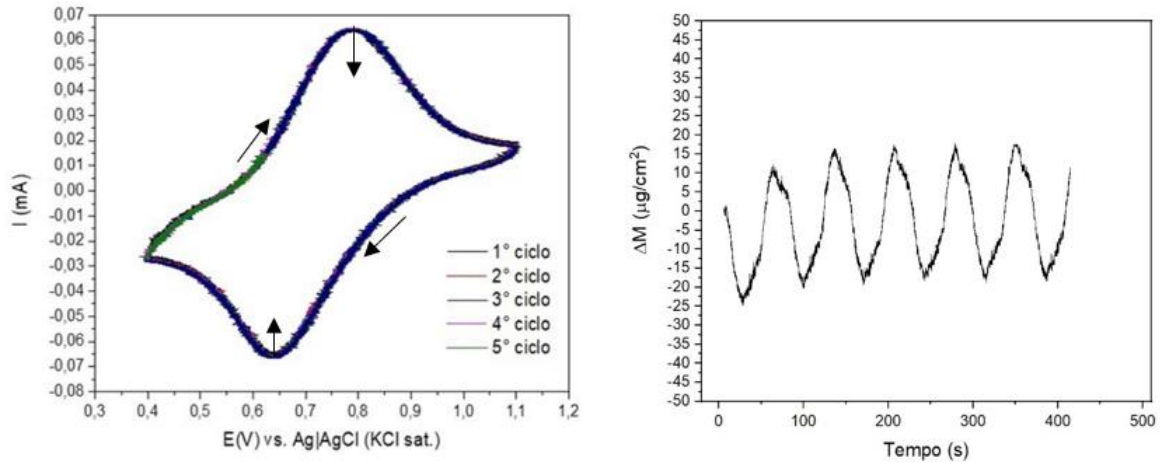
Fonte: Próprio Autor

Figura 34 – Filme CuHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,10 V, 10 mV.s⁻¹.



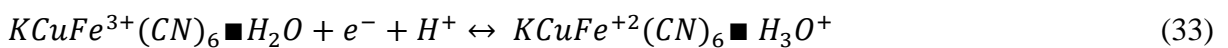
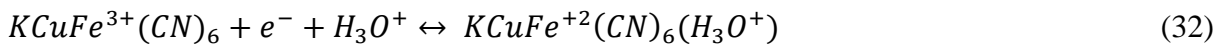
Fonte: Próprio Autor

Figura 35 – Filme CuHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,10 V, 20 mV.s⁻¹.



Fonte: Próprio Autor

Com base então nos voltamogramas obtidos, temos o comportamento da curva envolvendo apenas as variações no estado redox Fe^{II}/Fe^{III}, e pela eqcm, ocorreria um fenômeno único de entrada associado à redução, que será melhor visto na análise a seguir, e um fenômeno de saída associado à oxidação. Isso nos leva a propor a possibilidade de 2 mecanismos possíveis entre, sendo um associado à entrada de H⁺ na estrutura que formaria um H₃O⁺ com a água coordenada no composto e outro mecanismo envolvendo esse processo, porém pela mesma interação, não envolvendo uma molécula de água coordenada, mostrada nas equações 32 e 33.



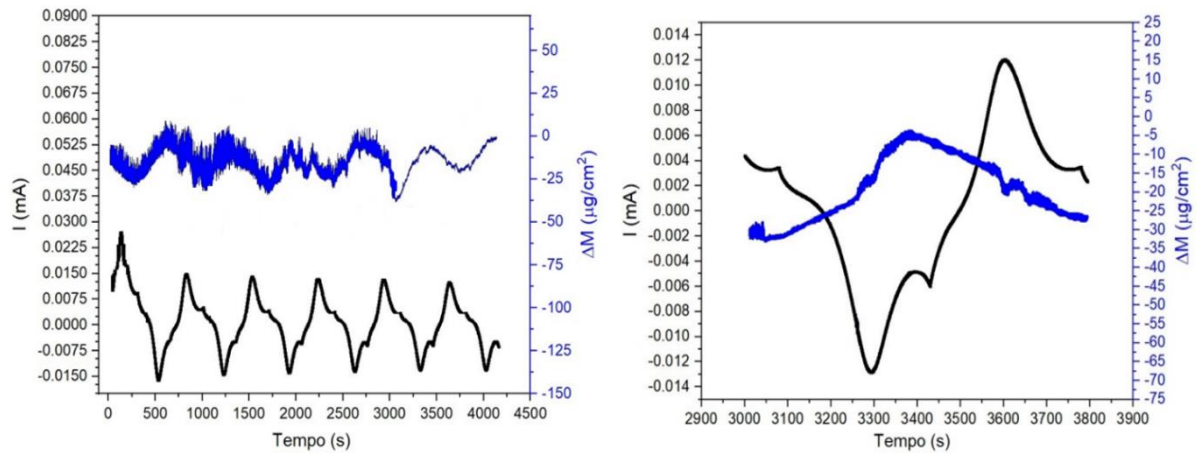
Uma maneira de relacionar a CV à EQCM por ciclos é pela relação em comum do tempo e corrente que passa durante os ciclos da voltametria, e as variações mássicas durante as detecções dos sinais da microbalança. A Figura 36 mostra um gráfico em função de I (mA) vs. Tempo (s) vs. ΔM (μg/cm²). Inicialmente temos um pico de corrente, saindo do potencial de circuito aberto, que também, como discutido anteriormente, os ruídos do gráfico da EQCM são justificados por pequenos fragmentos do filme que não estão muito bem aderidos que podem

se soltar durante os ciclos iniciais.

Pelo gráfico, ao longo dos ciclos, podemos ver um comportamento da variação da corrente quase constante, com uma pequena redução entre o primeiro ciclo completo e o último ciclo completo ocasionado pela perda de carga ao passar dos ciclos, mas que indica uma boa estabilidade, apesar do ruído percebido. Com relação a inserção iônica, podemos aferir que seria um processo único, que pode ser justificado por apenas um par redox mostrados nos voltamogramas do CuHCF, previamente. Além disso, a redução da corrente também pode estar relacionada por causa da retenção de parte dos íons que podem ocupar os sítios juntamente das moléculas de água presentes material, e com isso haveria menos participação das cargas carregadas positivamente ou negativamente, o que também reduziria a corrente.

A Figura 36, à sua direita, temos a representação de um ciclo único da representação da variação de corrente por tempo e massa, a variação determinada coincide com a mostrada para o mesmo gráfico junto da CV à velocidade de 2 mV.s^{-1} que foi de aproximadamente de $25 \mu\text{g/cm}^2$. Pensando no funcionamento do possível mecanismo mostrado, baseando no meio aquoso e ácido em $4\text{M H}_2\text{SO}_4$, às espécies que poderiam estar envolvidas na reação seriam, de carga positiva o íon hidrônio H_3O^+ em que se discute sobre a forma à qual ocorre essa entrada de cargas positivas nos sítios disponíveis do CuHCF, sendo pelo próprio hidrônio ou pela difusão de H^+ entre as moléculas de água presentes em solução, e como contra íon teríamos a presença das formas HSO_4^- (mais presente) e SO_4^{2-} (menos presente). Pela figura, tem que nos momentos antes do pico inicial de redução, ocorre um aumento na massa que cresce até a inversão no sentido de corrente, sendo o ponto mais alto da curva e em seguida se inicia a redução na massa ocasionada pelo fenômeno de oxidação, em que se percebe a saída de íons do filme.

Figura 36 – Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, CuHCF 2 mV.s^{-1} .



Fonte: Próprio Autor

Se tomarmos como consideração as espécies envolvidas nos mecanismos propostos para o CuHCF na inserção iônica o H_3O^+ ($19,023 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e H^+ ($1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) poderiam participar das reações eletroquímicas no sistema estudado, uma relação da quantidade de íons envolvidos no processo de inserção iônica pode ser estimada pelo cálculo da carga envolvida na redução e na oxidação do filme. Considerando um ambiente ideal em que ocorreria apenas a entrada do hidrônio ou apenas a difusão de prótons espaços disponíveis dos filmes, lembrando que os ânions também poderiam estar envolvidos no fenômeno, porém não podemos afirmar isso apenas pelas técnicas usadas, o Quadro 3 apresenta essa relação para o composto de CuHCF trabalhado, envolvendo a carga média envolvida nos processos de oxidação e de redução do filme em cada velocidade de varredura estudada e a quantidade em mol de espécies envolvidas durante esses processos de inserção. Pelo quadro temos que a ordem da quantidade em mol dessas espécies é da ordem de 10^{-9} mols.

Quadro 2 – Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do CuHCF.

| Velocidade de Varredura | ΔM $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Carga Média Redução (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na redução (mol) | Carga Média Oxidação (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na oxidação (mol) |
|-------------------------|--|-------------------------|--|--------------------------|---|
| 2 mVs^{-1} | 25 | 1,865E-3 | 1,933E-8 | 1,974E-3 | 2,046E-8 |

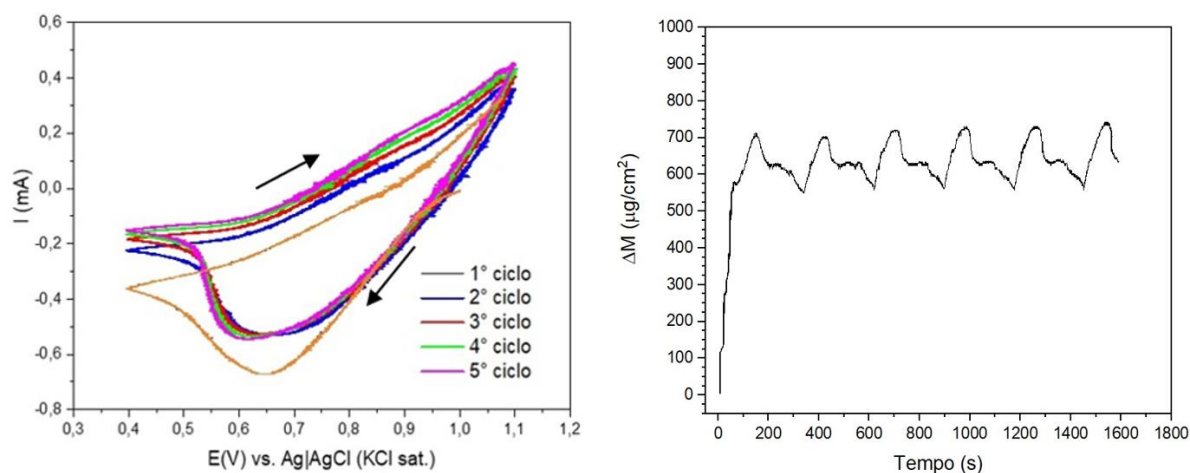
| | | | | | |
|----------------------|----|----------|----------|----------|----------|
| 5 mVs ⁻¹ | 30 | 1,438E-3 | 1,490E-8 | 1,438E-3 | 1,490E-8 |
| 10 mVs ⁻¹ | 30 | 1,267E-3 | 1,314E-8 | 1,266E-3 | 1,312E-8 |
| 20 mVs ⁻¹ | 30 | 1,008E-3 | 1,045E-8 | 1,011E-3 | 1,048E-8 |

Fonte: Próprio Autor

5.2.2.2. VHCF

O filme de VHCF similarmente eletrossintetizado para a análise da técnica da EQCM é apresentado pela Figura 37. À esquerda temos o gráfico da CV, em que se destaca o pico em torno de 0,65 V no lado redutivo, que se refere à redução das espécies no cátodo e formação do filme. A falta de um pico significativo do lado oxidativo, pode estar relacionado com a velocidade de formação do filme e limitação da difusão das espécies na superfície do eletrodo. À direita temos o comportamento do filme durante esse processo de formação, em que o ΔM obtido para o filme formado ao final da voltametria cíclica, tomando a linha base do deslocamento, foi de aproximadamente 650 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

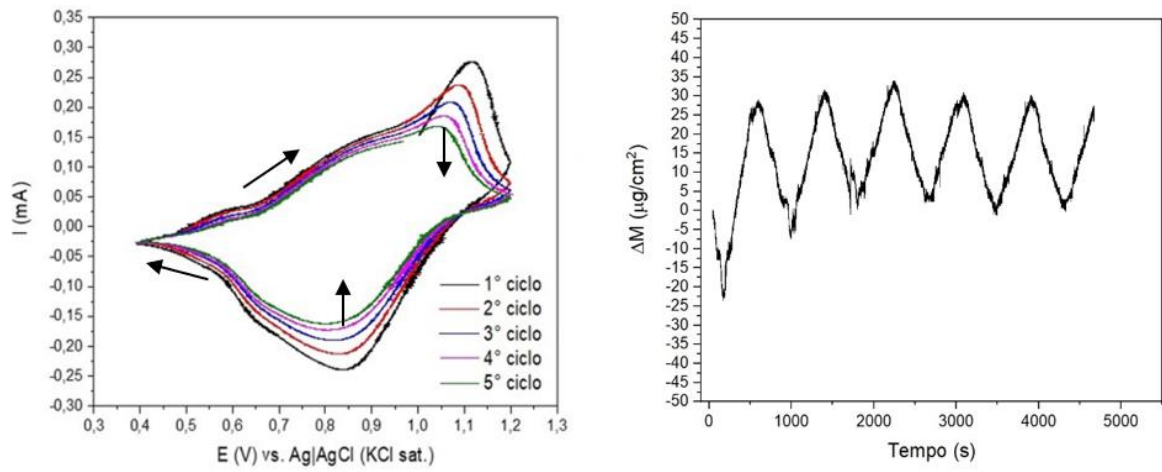
Figura 37 – Formação Filme VHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,40 V, 5 mV.s⁻¹.



Fonte: Próprio Autor

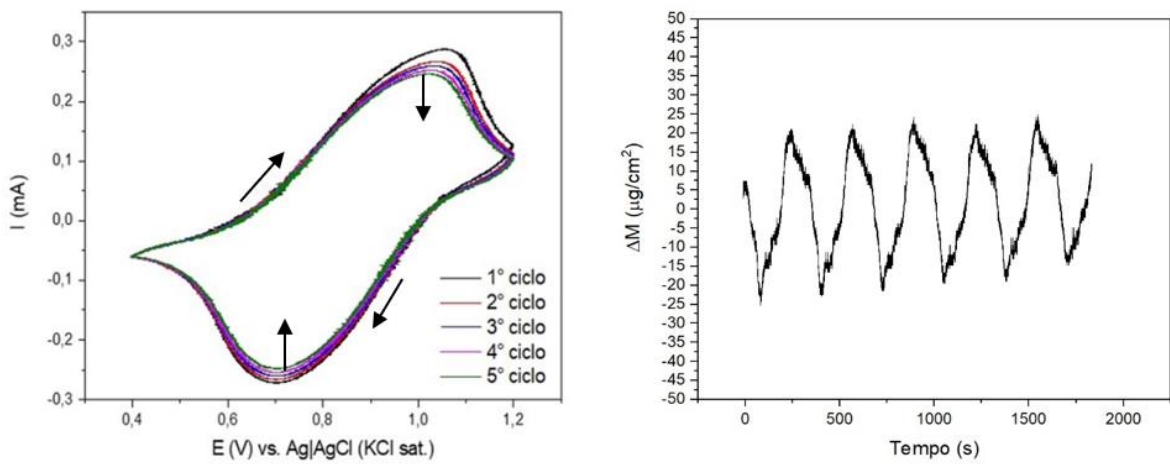
O filme de VHCF foi submetido à análise voltamétrica em diferentes velocidades, sendo elas 2 mV.s^{-1} , 5 mV.s^{-1} , 10 mV.s^{-1} e 20 mV.s^{-1} , apresentados respectivamente pela Figura 38, 39, 40 e 41. Como podemos ver inicialmente, as voltametrias tiveram uma variação similar ao filme de CuHCF na relação ΔM ($\mu\text{g.cm}^{-2}$), que no caso os deltas para cada velocidade de varredura 2 mV.s^{-1} , 5 mV.s^{-1} , 10 mV.s^{-1} e 20 mV.s^{-1} , foram de $25 \mu\text{g.cm}^{-2}$, $25 \mu\text{g.cm}^{-2}$, $30 \mu\text{g.cm}^{-2}$ e $35 \mu\text{g.cm}^{-2}$, respectivamente. Nos voltamogramas obtidos, para a velocidade mais lenta, 2 mV.s^{-1} , em $0,60 \text{ V}$ temos o que aparenta ser um pico de oxidação que tem seu par próximo de $0,65 \text{ V}$ na redução do filme, e ou par em $1,05 \text{ V}$ na oxidação e $0,85 \text{ V}$ na redução. A presença de mais de um par talvez esteja relacionado com o fato da interação das ligações do V com eletrólito para o VHCF, que favorecerem outros processos de interação do filme com o hidrogênio e a água presentes no eletrólito visto que, de acordo com os mecanismos propostos e apresentados, uma mesma molécula, no caso de hidrônio, por interagir diretamente com o VHCF, gerando ligantes V-O e V-OH por exemplo o que pode favorecer que parte dos sítios sejam ocupados por essas espécies, que no caso envolve ligações com o oxigênio. Ao elevarmos as velocidades de corrida 5 mV.s^{-1} , adiante até a varredura de velocidade de 20 mV.s^{-1} , os picos redox perdem um pouco da sua intensidade, que podem ser atrelados às limitações fenômenos difusivos na superfície do eletrodo e ocorre também um deslocamento dos pares redox, que tem sua média em $0,60 \text{ V}$ e $1,00 \text{ V}$, tornando visível apenas reações envolvendo a oxirredução do par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

Figura 38 – Filme VHCF por EQCM, em $4\text{M H}_2\text{SO}_4$, $1,10 \text{ V}$ a $0,40 \text{ V}$, 2 mV.s^{-1} .



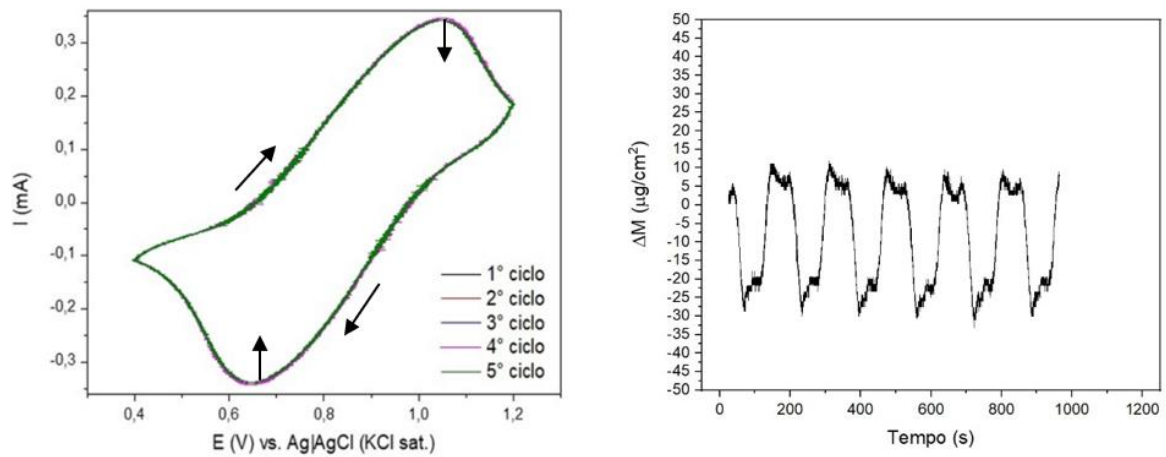
Fonte: Próprio Autor

Figura 39 – Filme VHCF por EQCM, em 4M H_2SO_4 , 1,10 V a 0,40 V, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



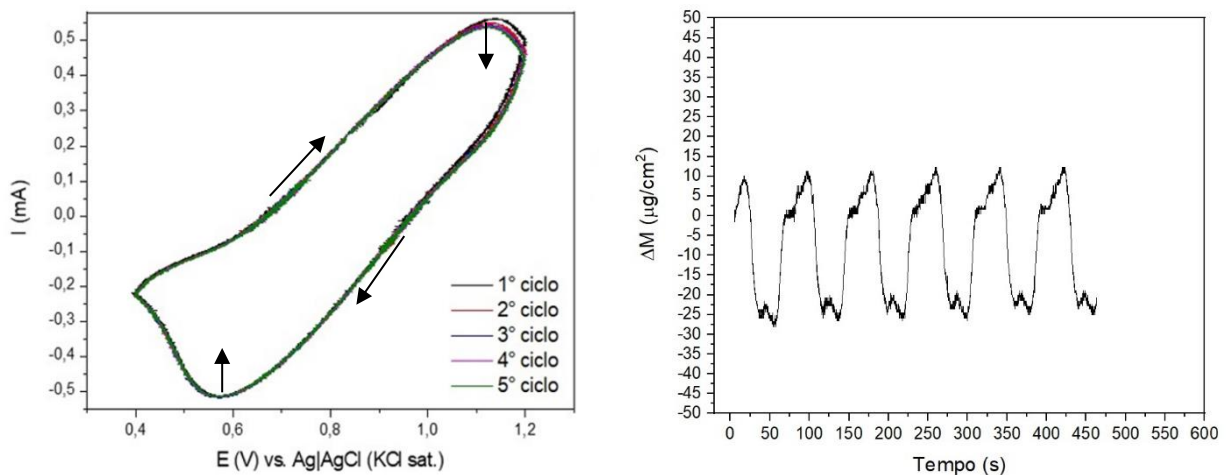
Fonte: Próprio Autor

Figura 40 – Filme VHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,40 V, 10 mV.s⁻¹.



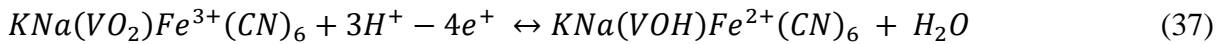
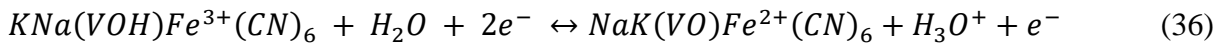
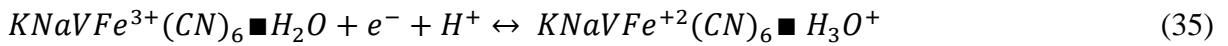
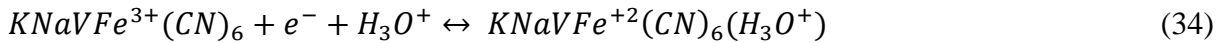
Fonte: Próprio Autor

Figura 41 – Filme VHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,40 V, 20 mV.s⁻¹.



Fonte: Próprio Autor

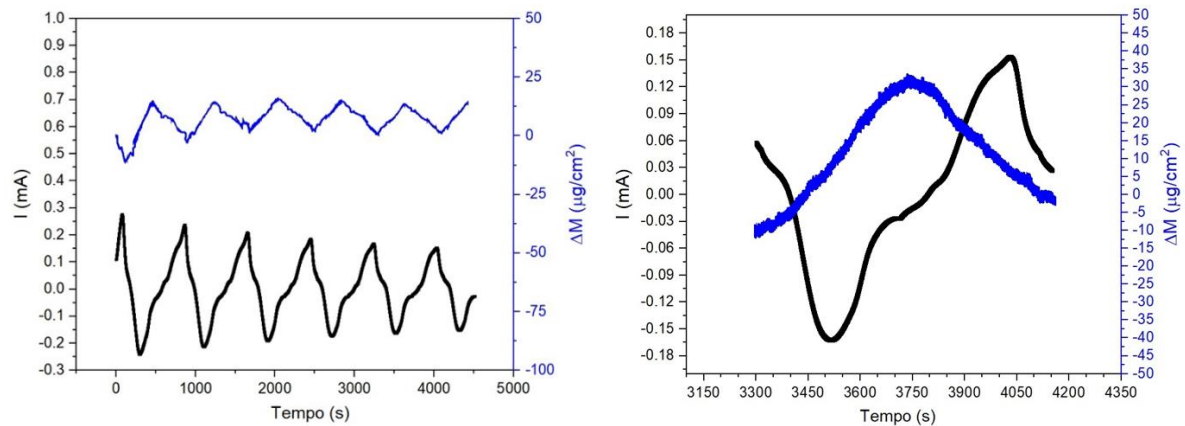
Pensando sobre a questão dos mecanismos para o filme de vanádio, de um lado, considerando que o filme tenha o mesmo comportamento apresentado para o filme de CuHCF, temos pela Equação 34 e 35, os prótons poderiam interagir diretamente com a água coordenada do hexacianoferrato, quando estar presente na forma de hidrônio na própria estrutura. Por outro lado, também podemos considerar que ocorre uma reestruturação para permitir as ligações de V-O e V-OH, representadas pela Equação 36 e 37.



Para a relação entre corrente, variação mássica e tempo para o composto do VHCF, apresentado pela Figura 42, percebe-se, assim como para o CuHCF, uma redução na corrente, porém, essa redução é mais perceptível a cada ciclo, chegando a ter uma variação de cerca de 0,1 mA, entre o primeiro ciclo com o último ciclo obtido. Isso pode ser justificado pela retenção de cargas iônicas que possivelmente ficam retidas dentro do composto após cada ciclo que não são capazes de serem trocadas, geralmente uma perda de carga a cada ciclo que não se é vista pela EQCM pela estabilidade na variação da massa entre dos ciclos.

A variação de massa média determinada condiz com o calculado para o experimento à velocidade de 2 mV.s⁻¹, que foi de cerca de 25 µg.cm⁻². Além disso, apesar de observarmos a presença de um evento que varia rapidamente em cada processo de redução e oxidação indicado por um rápido movimento de entrar e saída de cargas, o comportamento da variação de corrente, foi próximo ao do CuHCF, ou seja, durante a redução (sentido negativo de corrente), ocorre um aumento contínuo de inserção que segue até próximo da inversão da corrente, em que a partir da inversão da corrente, inicia uma de-inserção dos íons que coincide com a corrente de oxidação (sentido positivo de corrente).

Figura 42 – Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, VHCF 2 mV.s⁻¹.



Fonte: Próprio Autor

O Quadro 4, reúne as informações quanto às variações mássicas para cada velocidade e associa a carga envolvida nos processos de oxidação e redução em cada velocidade de varredura e quantidade em mols equivalente às espécies envolvidas no processo de inserção, considerando o mecanismo proposto para o VHCF havendo a participação do íon hidrônio e o cátion H^+ . Comparando essa relação em mol obtidos para VHCF com o CuHCF já apresentado e os outros materiais abaixo que virão a ser descritos, têm-se que a ordem de grandeza da participação das espécies carregadas de 10^{-9} , mas para o filme de VHCF foi da ordem de 10^{-8} apresentando um processo similar entre os filmes, que também está associado com a quantidade de filme formado que pode permitir uma troca de mais ou menos espécies durante as reações eletroquímicas.

Quadro 3 – Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do VHCF.

| Velocidade de Varredura | ΔM $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Carga Média Redução (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na redução (mol) | Carga Média Oxidação (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na oxidação (mol) |
|-------------------------|--|-------------------------|--|--------------------------|---|
| 2 mVs^{-1} | 25 | $3,545\text{E}-2$ | $3,674\text{E}-7$ | $3,488\text{E}-2$ | $3,615\text{E}-7$ |

| | | | | | |
|----------------------|----|----------|----------|----------|----------|
| 5 mVs ⁻¹ | 25 | 1,988E-2 | 2,060E-7 | 2,013E-2 | 2,086E-7 |
| 10 mVs ⁻¹ | 30 | 1,382E-2 | 1,433E-7 | 1,373E-2 | 1,423E-7 |
| 20 mVs ⁻¹ | 35 | 1,079E-2 | 1,119E-7 | 1,090E-2 | 1,129E-7 |

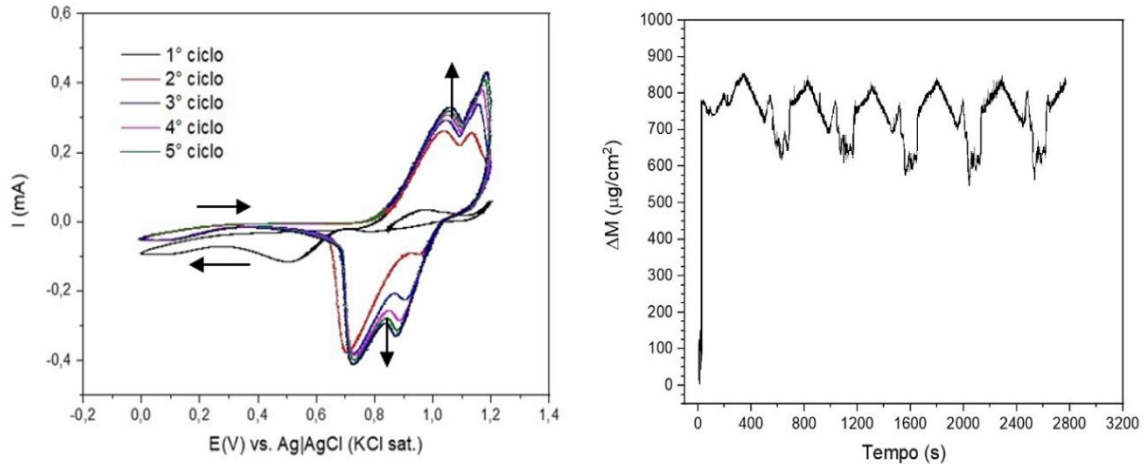
Fonte: Próprio Autor

5.2.2.3. ZnHCF

O filme de ZnHCF formado na superfície do eletrodo da microbalança, ao ser analisado por CV mostrou comportamento similar ao determinado apenas pelo fio de platina para a mesma síntese, em que se tem a presença de 2 picos tanto para a fase de oxidação, superior, quanto para a fase de redução no lado inferior, com estes picos em 1,00 V e 1,19 V na oxidação, e 0,70 V e 0,90 V na redução, mostrado pela Figura 43, esse comportamento se assemelha ao encontrado para a eletrodeposição apenas em fio de platina.

Pelo gráfico da EQCM, também na Figura 43, à direita, temos o comportamento da deposição do Filme de ZnHCF que teve uma deposição considerando a variação de massa de 825 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ do filme na superfície do eletrodo.

Figura 43 – Formação Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,12 V a 0,00 V, 5 mV.s⁻¹.

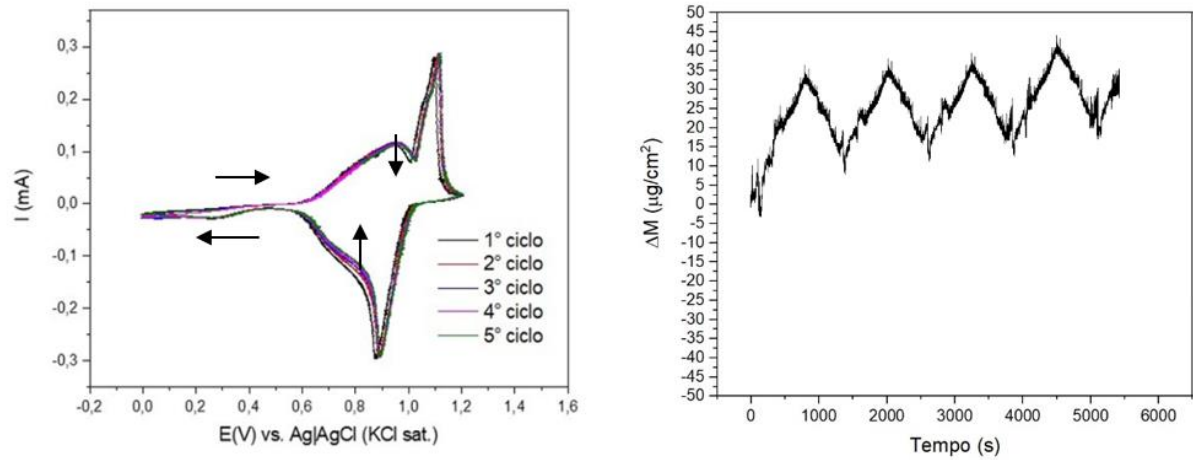


Fonte: Próprio Autor

Com o então filme formado, ele foi submetido às análises de voltametria cíclica, Figura 44, 55, 46 e 47, cujas velocidades foram de 2 mV.s⁻¹, 5 mV.s⁻¹, 10 mV.s⁻¹ e 20 mV.s⁻¹ respectivamente. Em todos os gráficos temos suas voltametrias cíclicas respectivas com as análises de EQCM com suas variações mássicas, ressaltando nos deslocamentos presentes na microbalança entre as transições entre os fenômenos redox, em cada um dos testes. Em comum, todos os gráficos de CV para o ZnHCF, possuem 2 picos na parte superior do gráfico (oxidação) em 0,95 V e 1,1 V e 2 picos na parte inferior (redução) em 0,75 V e 0,88 V, indicando mais de um estado redox além do Fe^{II}/Fe^{III}, que pode vir de uma variação no estado do Zn presente, entre Zn^I/Zn^{II}, com exceção da velocidade de 20 mV.s⁻¹ que o segundo pico na fase de oxidação se perde, vindo por conta da limitação pela difusão que ocorre na superfície do material.

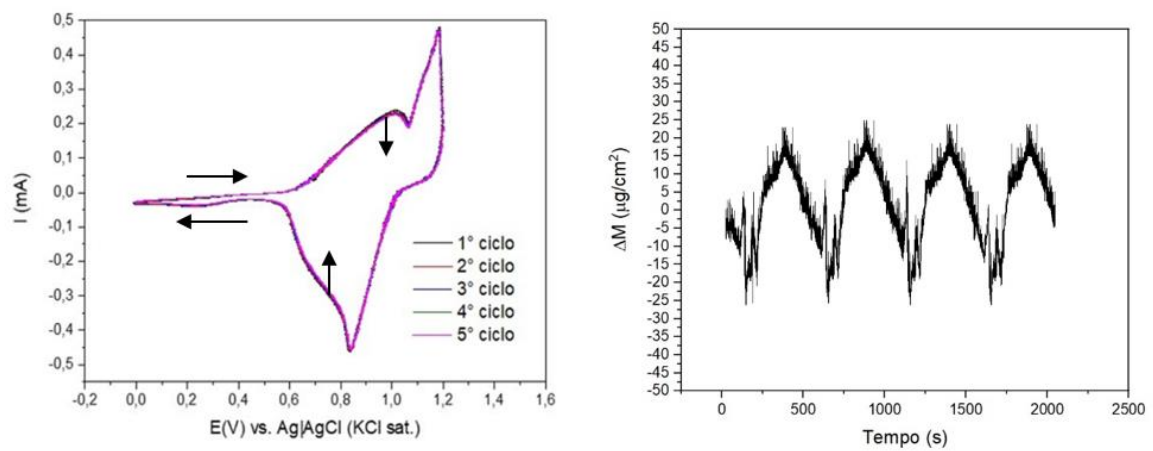
Para as variações de massa, as menores velocidades, 2 mV.s⁻¹ e 5 mV.s⁻¹ tiveram variações próximas de 30 µg.cm⁻² e 25 µg.cm⁻², respectivamente. A velocidade de 10 mV.s⁻¹ e de 20 mV.s⁻¹, a variação mássica foi a mesma, sendo cerca de 40 µg.cm⁻² foi a de menor variação. Esses efeitos devem estar relacionados exatamente ao comportamento e capacidade de inserção e de-inserção dos prótons no filme.

Figura 44 – Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,12 V a 0,00 V, 2 mV.s⁻¹.



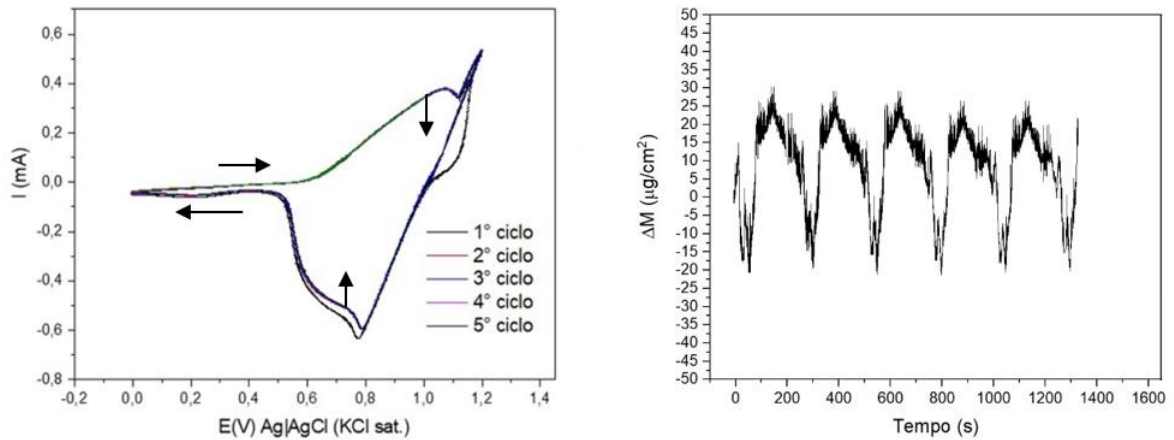
Fonte: Próprio Autor

Figura 45 – Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H_2SO_4 , 1,12 V a 0,00 V, 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



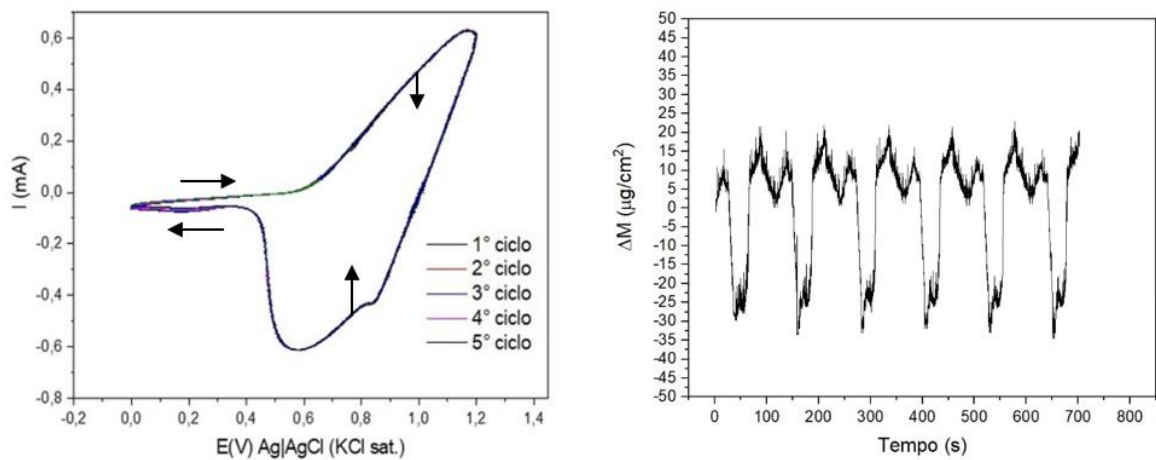
Fonte: Próprio Autor

Figura 46 – Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H_2SO_4 , 1,12 V a 0,00 V, 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



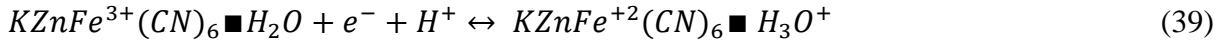
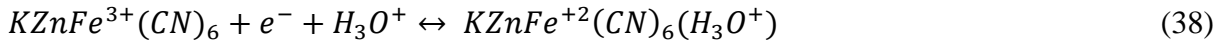
Fonte: Próprio Autor

Figura 47 – Filme ZnHCF por EQCM, em 4M H_2SO_4 , 1,12 V a 0,00 V, 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



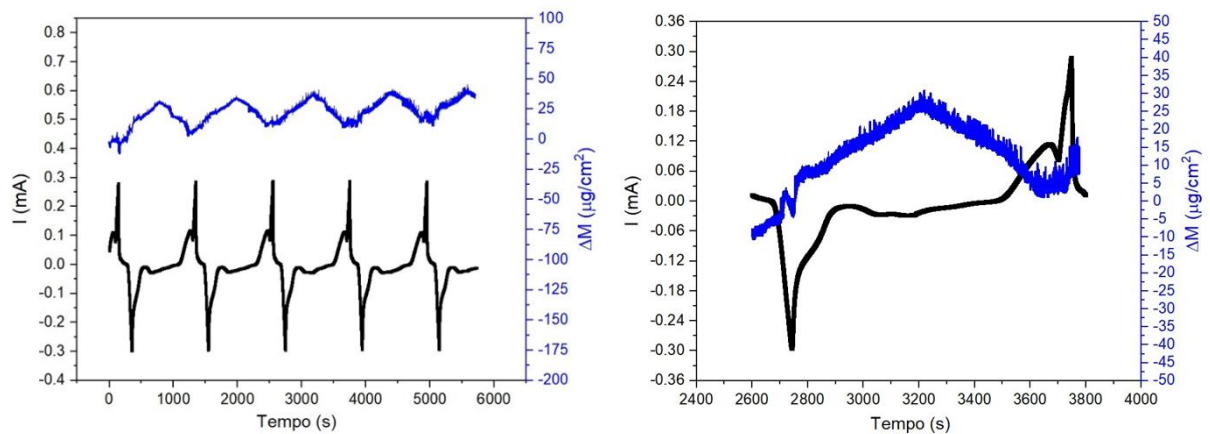
Fonte: Próprio Autor

Com base na consideração do envolvimento da inserção de cátions na estrutura, sendo as possíveis espécies envolvidas os prótons carregados positivamente e/ou íon hidrônio, os mecanismos propostos com base nas análises das curvas da EQCM poderiam estar envolvidos uma única etapa de inserção iônica presente na redução e uma única etapa de deinservação na oxidação. As Equações 38 e 39 levam em consideração a participação nos mecanismos de reação de apenas as espécies positivas, em que a inserção de prótons poderia ocorrer pela movimentação dos prótons migrando entre as moléculas de água nos interstícios do filme formando o íon hidrônio ou esse mesmo fenômeno poderia ocorrer pelas moléculas de água coordenadas ao hexacianoferrato que partiriam das redes de solvatação presentes no eletrólito caracterização pelo mecanismo de Grotthus.



A Figura 48 mostra essa relação de corrente e massa em função do tempo para o ZnHCF, pelo gráfico, inicialmente, já se percebe uma diferença no comportamento da corrente entre os ciclos do ZnHCF com os apresentados anteriormente, em que, após o primeiro pico referente à redução, à uma elevação lenta da corrente que é seguida por dois picos de corrente no processo, que podemos relacionar com os 2 pares redox vistos na voltametria, atrelados ao comportamento difusivo na interface do eletrodo. Além disso, a corrente se mostra constante em todo processo com uma pequena variação positiva da massa ao final dos ciclos indicando um possível acúmulo de cargas no filme que cresce com o tempo e número de ciclos. Entretanto, na EQCM para um ciclo, Figura 48 à direita, pela linha em azul, parece ocorrer apenas um fenômeno de deinserção ao longo da reação. O valor determinado de massa foi de aproximadamente $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ assim como calculado pelo mesmo gráfico da EQCM apresentado junto da voltametria.

Figura 48 – Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, ZnHCF $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor

No Quadro 5, temos a mesma relação entre a massa, carga e quantidade de espécies em mol envolvidas nos processos de oxidação e redução em cada velocidade de varredura e quantidade em mols equivalente às espécies envolvidas no processo de inserção para o filme de

ZnHCF. Pelo mecanismo proposto onde se considera a participação do íon hidrônio e o cátion H^+ , obteve a grandeza da participação das espécies carregadas da ordem de 10^{-8} , assim como obtido para o VHCF que também está associado com a quantidade de filme formado que pode permitir uma troca de mais ou menos espécies durante as reações eletroquímicas.

Quadro 4 – Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do ZnHCF.

| Velocidade de Varredura | ΔM $\mu g.cm^{-2}$ | Carga Média Redução (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na redução (mol) | Carga Média Oxidação (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na oxidação (mol) |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|--|--------------------------|---|
| 2 mVs ⁻¹ | 25 | 3,263E-2 | 3,381E-7 | 2,592E-2 | 2,686E-2 |
| 5 mVs ⁻¹ | 30 | 2,554E-2 | 2,647E-7 | 2,277E-2 | 2,360E-7 |
| 10 mVs ⁻¹ | 40 | 2,129E-2 | 2,206E-7 | 1,935E-2 | 2,005E-7 |
| 20 mVs ⁻¹ | 40 | 1,420E-2 | 1,471E-7 | 1,303E-2 | 1,351E-7 |

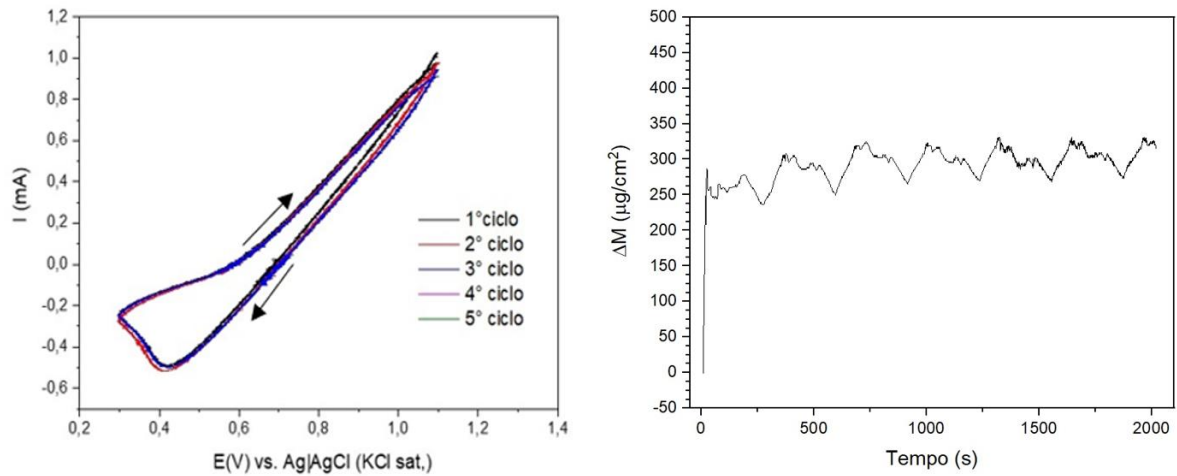
Fonte: Próprio Autor

5.2.2.4. CoHCF

O filme de CoHCF, formado pela EQCM seguindo a mesma metodologia adotada para

o fio de platina, segue apresentado pelos gráficos de CV juntamente com seu gráfico da EQCM, ambos na Figura 49. No voltamograma conseguimos observar apenas um pico considerável em 0,4 V na redução, enquanto a oxidação indica que há limitação pela difusão. Ao final de 5 ciclos, houve uma formação mássica na superfície da ordem de $325 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

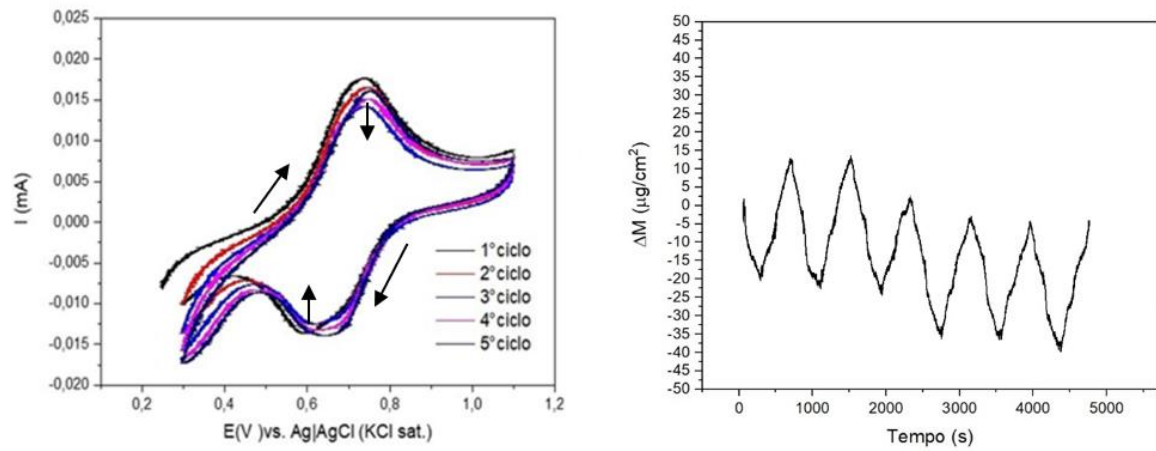
Figura 49 – Formação Filme CoHCF por EQCM, em $4\text{M H}_2\text{SO}_4$, $1,10\text{ V}$ a $0,30\text{ V}$, 5 mVs^{-1} .



Fonte: Próprio Autor

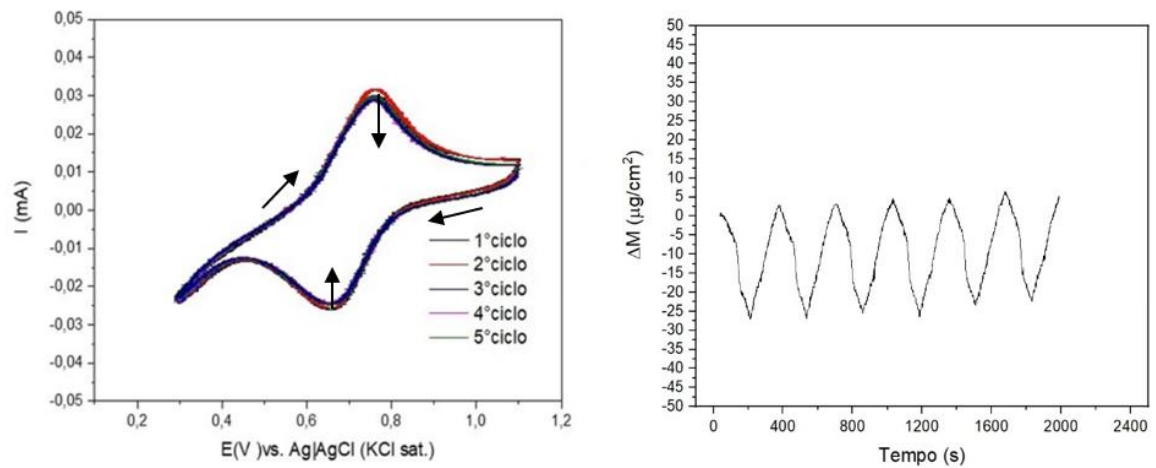
Nas análises do filme de CoHCF formado por CV e EQCM, apresentado pela Figura 50, 51, 52, 53, sendo elas às velocidades de varredura respectivas de $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os pares redox para as reações eletroquímicas referentes às alterações no estado do Fe, entre $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, segue pelos picos médios em $0,63\text{ V}$ e $0,75\text{ V}$, com variação mássica variando de $40\ \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ (61), $25\ \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ (62), $30\ \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ (63) e $35\ \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ (64). Para o CoHCF, seus voltamogramas se apresentaram estáveis, mesmo com um aumento da velocidade de varredura. Indicando apenas um fenômeno redox associado ao Fe pelo par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$.

Figura 50 – Filme CoHCF por EQCM, em $4\text{M H}_2\text{SO}_4$, $1,10\text{ V}$ a $0,30\text{ V}$, 2 mVs^{-1} .



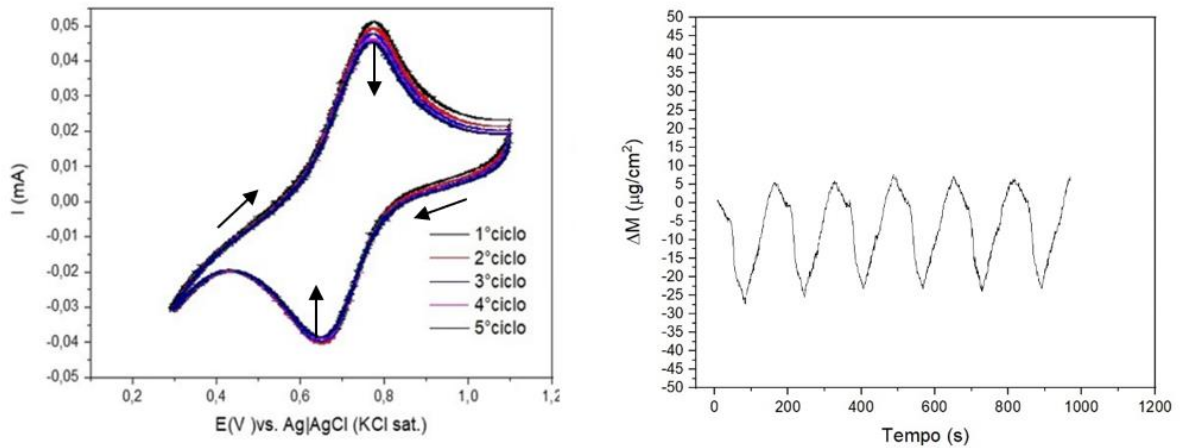
Fonte: Próprio Autor

Figura 51 – Filme CoHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,30 V, 5 mVs⁻¹.



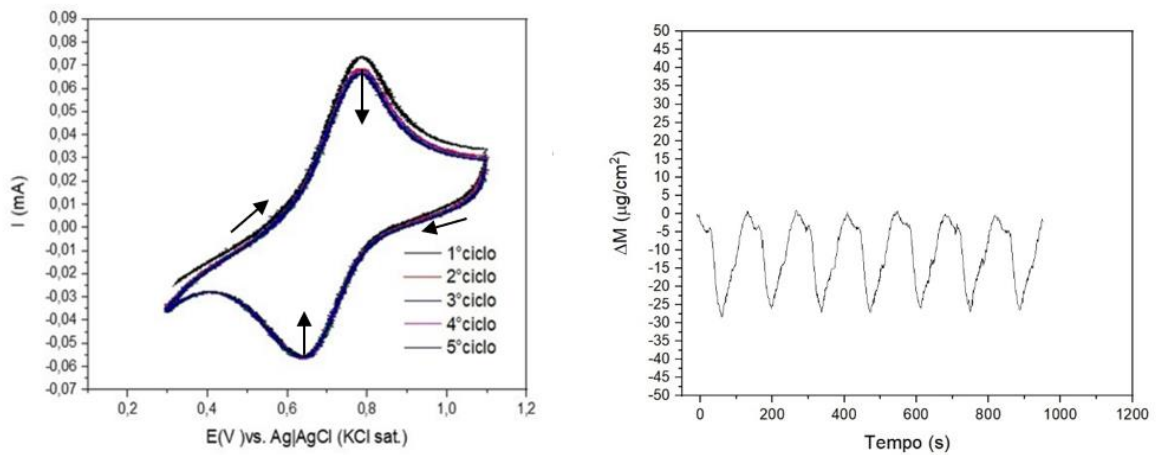
Fonte: Próprio Autor

Figura 52 – Filme CoHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,30 V, 10 mVs⁻¹.



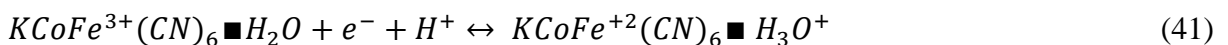
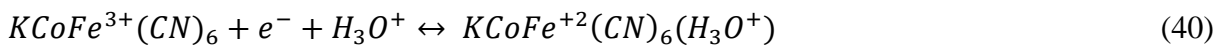
Fonte: Próprio Autor

Figura 53 – Filme CoHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,10 V a 0,30 V, 20 mVs⁻¹.



Fonte: Próprio Autor

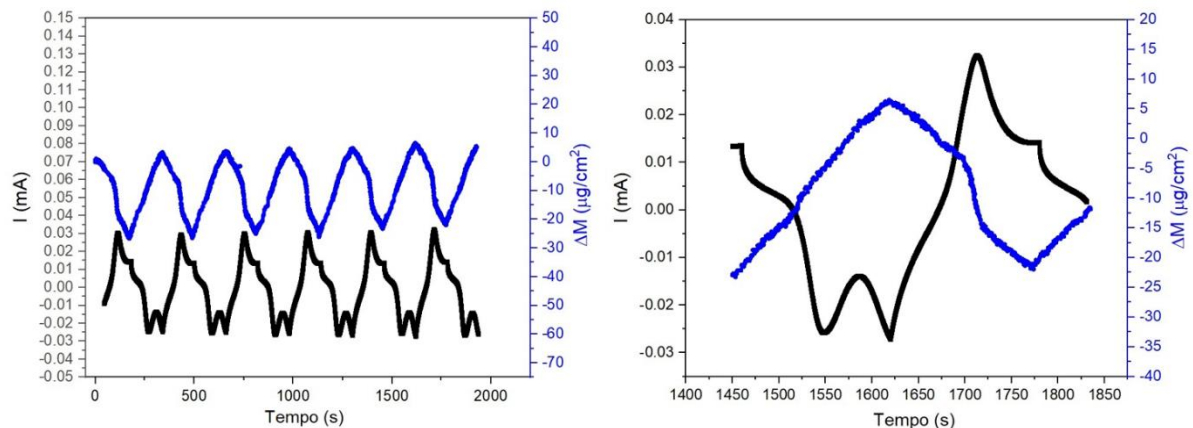
A Equação 44 e 45, mostram os mecanismos pela mesma lógica seguida para os filmes anteriores, ao considerarmos apenas a interação do filme com as cargas positivas durante a ocorrência das reações eletroquímicas do filme.



O composto CoHCF, em sua relação entre corrente e massa em função do tempo, Figura

54, ao observarmos a corrente, é possível observar que entre os ciclos, na corrente no sentido negativo (redução do filme), ocorre uma elevação na massa que imediatamente ao ocorrer a inversão de corrente para o processo de oxidação do filme, em que nesse ponto, para a massa, ocorre o oposto da redução, indicando uma redução na massa, decaindo até que se inicie o processo de redução novamente. Isso reflete a entrada de espécies carregadas no filme durante a redução e saída de espécies durante a oxidação com o mesmo padrão de entrada e saída que pode ser indicada por um único mecanismo, como proposto nas equações 40 e 41. Isso também pode estar atrelada à questão das espécies presentes, tanto os ânions que podem participar apenas para o equilíbrio de carga ou para formação de pares iônicos quanto os íons H^+ de interesse que se difundem no filme pelas ligações de hidrogênio a partir das moléculas de água encontradas na própria estrutura ou se movem pelo íon H_3O^+ que provém pelo mecanismo de Grotthus discutido neste trabalho. A variação mássica assim como avaliada previamente pela EQCM junto da voltametria com os dados da microbalança, indicou uma variação média de $25 \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Figura 54 – Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, CoHCF $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor

O Quadro 6 reúne as informações das variações mássicas para cada velocidade e associa a carga envolvida nos processos de oxidação e redução em cada velocidade de varredura e quantidade em mols equivalente às espécies envolvidas no processo de inserção as considerações nas variações mássicas obtidas para o filme de CoHCF quando sujeito ao

fenômeno de inserção de prótons considerando um eletrólito puro de 4M H₂SO₄. Os valores calculados envolvendo a carga e quantidade em mol das espécies para o coHCF foram da mesma ordem que para o CuHCF já apresentado que foi da ordem de grandeza da participação das espécies carregadas de 10⁻⁹

Quadro 5 – Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do CoHCF.

| Velocidade de Varredura | ΔM $\mu\text{g.cm}^{-2}$ | Carga Média Redução (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na redução (mol) | Carga Média Oxidação (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na oxidação (mol) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--|--------------------------|---|
| 2 mVs ⁻¹ | 40 | 3,170E-3 | 3,285E-8 | 2,780E-3 | 2,899E-8 |
| 5 mVs ⁻¹ | 25 | 2,209E-3 | 2,290E-8 | 1,912E-3 | 1,981E-8 |
| 10 mVs ⁻¹ | 30 | 1,646E-3 | 1,706E-8 | 1,492E-3 | 1,546E-8 |
| 20 mVs ⁻¹ | 35 | 1,150E-3 | 1,192E-8 | 1,080E-3 | 1,120E-8 |

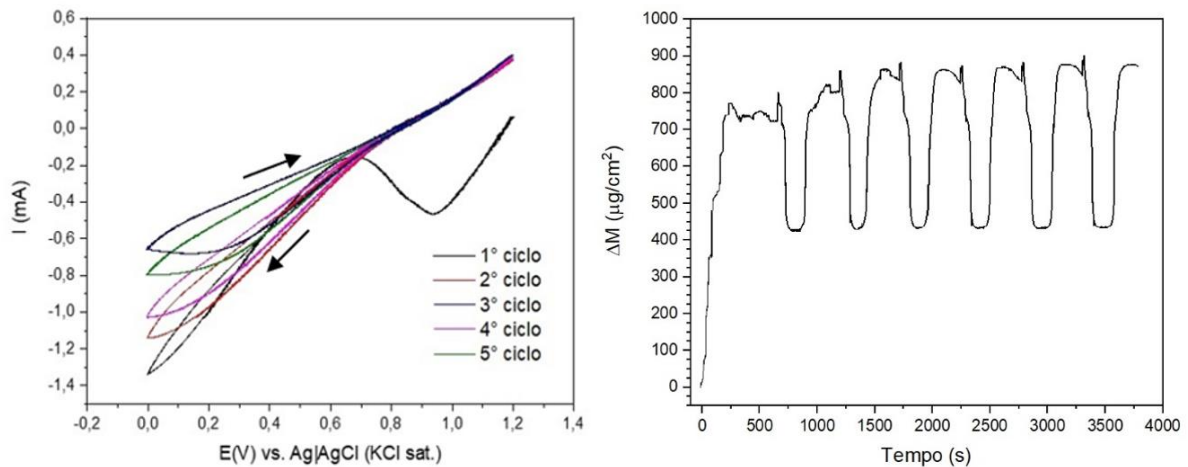
Fonte: Próprio Autor

5.2.2.5. MnHCF

O último filme a ser analisado é o filme fino de MnHCF eletrosintetizado e estudado simultaneamente pela CV e EQCM. A Figura 55 apresenta o gráfico referente à formação do filme na superfície do eletrodo de trabalho nas condições trabalhadas, em que à direita temos as relações da massa de filme formado por área de superfície do eletrodo. Para tal, obteve-se a

formação de um filme na faixa de $875 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ que foi levado para análise no meio ácido de estudo.

Figura 55 – Formação Filme MnHCF por EQCM, em $4\text{M H}_2\text{SO}_4$, $1,20\text{ V}$ a $0,00\text{ V}$, 5 mVs^{-1} .



Fonte: Próprio Autor

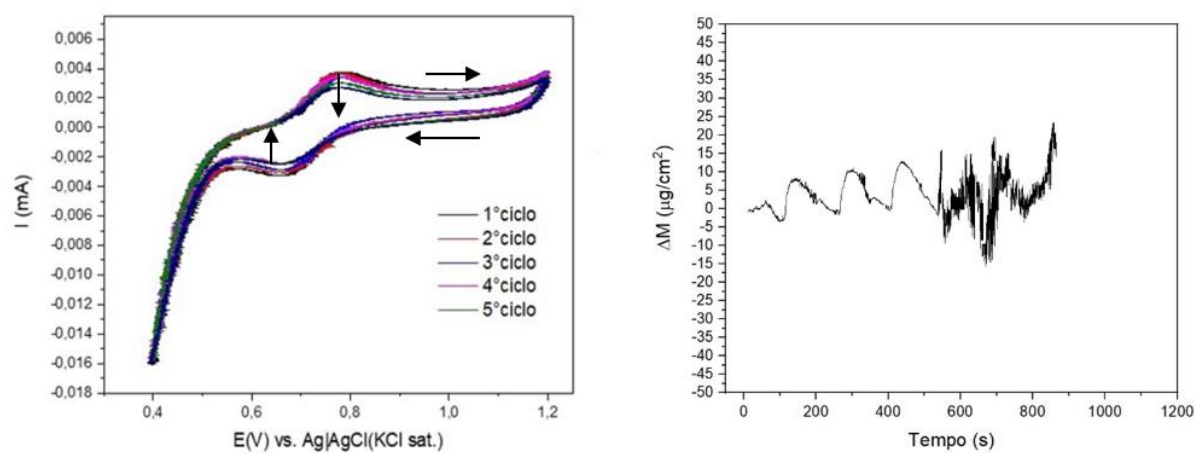
Com base no filme fino formado, o MnHCF foi então analisado no meio ácido de estudo nas velocidades de $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, representados, respectivamente pela Figura 56, 57, 58 e 59. Para análise à velocidade de $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, cujo Δ foi de $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, nessa análise podemos ver que houve uma quantidade significativa de ruído no final dos ciclos. Isso se justifica pela sensibilidade do filme e não boa adesão de todo material ao ser depositado que pode se soltar da superfície a longos de ciclos devido a regiões que não ficaram muito bem aderidas na superfície do filme, seja por alguma questão de afinidade com a superfície, seja pela questão relacionada a formação do próprio filme com boa deposição, em que parte do filme pode ter sido formado sob outras partes do material que já estava na superfície do eletrodo.

Entretanto, o mesmo comportamento não se repete para as outras velocidades de varredura, indicando que a estabilidade se manteve, apesar de ainda haver presença de ruído, constante após certa perda do material da análise anterior. Com isso, observa-se que a variação mássica para os ciclos se manteve próximos de $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, para as velocidades analisadas consecutivamente.

Pelos voltamogramas feitos para cada varredura de velocidade indicada, 1 par redox foi determinado, que indica a oxirredução do Fe entre $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, esse par presente em todas as

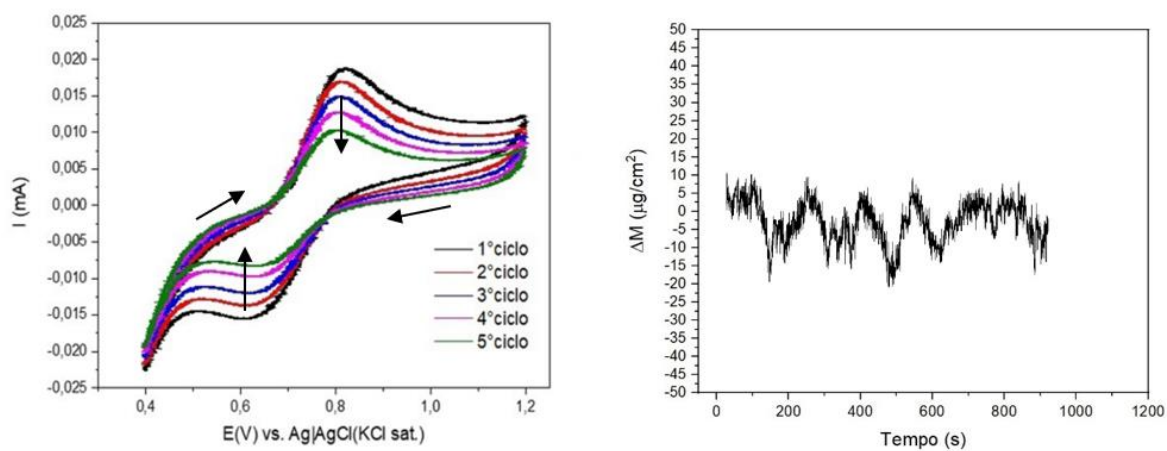
velocidades de varredura estão, em média, nos potenciais de 0,65 V na redução e 0,79 V na oxidação do filme. A corrente observada nos voltamogramas foi menor em relação aos outros filmes, principalmente devido a perda de material vista no primeiro ciclo da EQCM de 2 mVs⁻¹.

Figura 56 – Filme MnHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,20 V a 0,40 V, 2 mVs⁻¹.



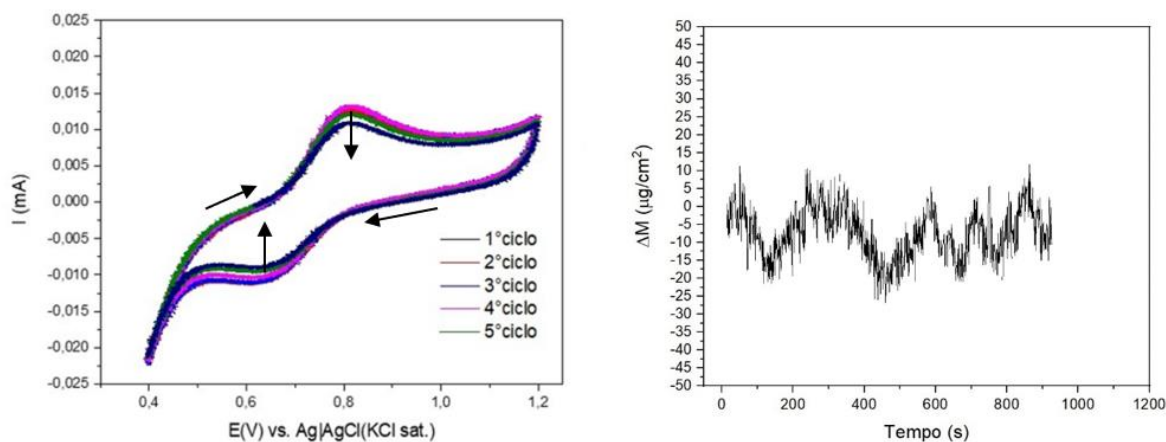
Fonte: Próprio Autor

Figura 57 – Filme MnHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,20 V a 0,40 V, 5 mVs⁻¹.



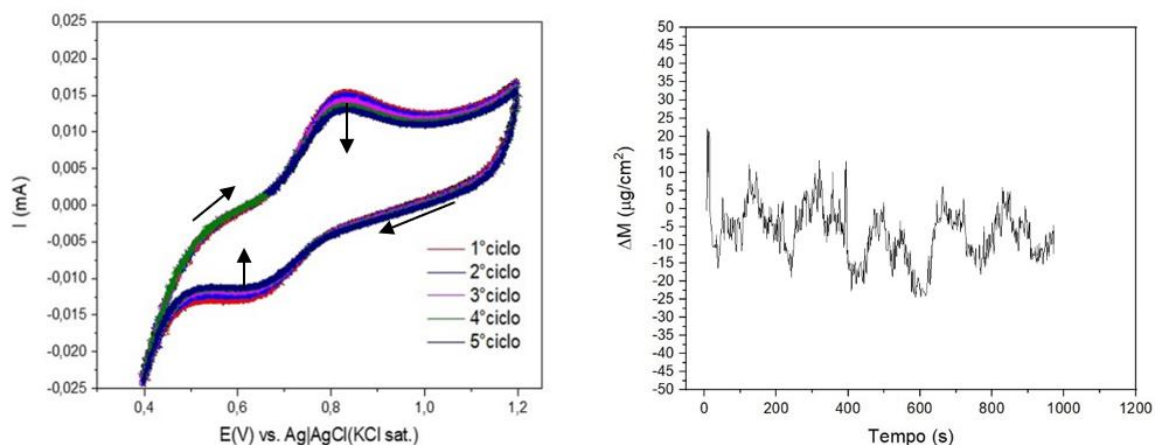
Fonte: Próprio Autor

Figura 58 – Filme MnHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,20 V a 0,40 V, 10 mVs⁻¹.



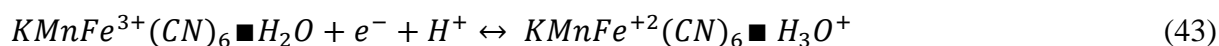
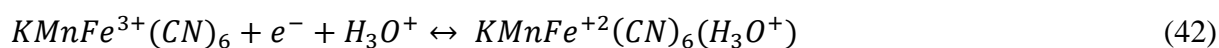
Fonte: Próprio Autor

Figura 59 – Filme MnHCF por EQCM, em 4M H₂SO₄, 1,20 V a 0,40 V, 20 mVs⁻¹.



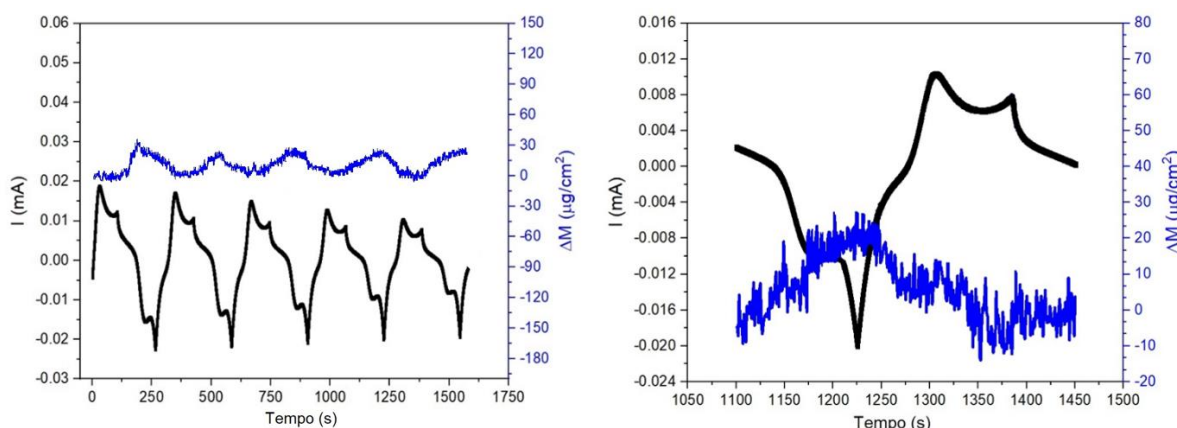
Fonte: Próprio Autor

Pela mesma inferência dada para os outros filmes eletrossintetizados já discutidos, a Equação 42 e 43 mostram o mecanismo associado no meio de estudo, envolvendo inserção de prótons pela por meio da sua mobilidade das moléculas de água do meio que se insere na estrutura juntamente do próton, ou pela sua interação com água coordenada do composto devido à hidratação.



A Figura 60, assim como para os outros compostos estudados, mostra a mesma relação entre corrente e massa em função do tempo para o MnHCF. Pelo gráfico, podemos ver uma redução da corrente que pode estar associada com a redução de capacidade ao longo dos ciclos. Também se observa uma elevação positiva de massa entre a corrente de redução até o primeiro pico de corrente de oxidação, e no segundo “cotovelo” na corrente do lado oxidativo, a massa começa a decair, havendo essa repetição ao longo de cada ciclo. Por fim, a variação média de massa determinada foi de aproximadamente $20 \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ condizendo ao encontrado na mesma análise da CV para a mesma varredura de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 60 – Relação Corrente e Massa em Função do Tempo, MnHCF $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor

A partir dos dados mássicos obtidos para cada ciclo, eles foram organizados no Quadro 7, juntamente com o cálculo da carga e quantidade de mols de espécies relação a cada velocidade de varredura analisada tomando em consideração a inserção iônica pelo meio trabalhado considerando a hipótese da difusão dos cátions H^+ entre as moléculas de água que estão no seio do eletrólito e pela movimentação de íons H_3O^+ , que se movimentam para sua inserção e de-inserção iônica durante os processos redox do filme indicados, no caso, pelas variações nos estados do Fe, entre $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. A ordem de grandeza determinada para o MnHCF da quantidade em mol dos participantes foi de 10^{-10} sendo um pouco menor que para os outros materiais, que pode ser associado diretamente devido à espessura do filme formado.

Quadro 6 – Relação Mássica e Carga envolvido para a Inserção Iônica do MnHCF.

| Velocidade de Varredura | ΔM $\mu\text{g.cm}^{-2}$ | Carga Média Redução (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na redução (mol) | Carga Média Oxidação (C) | Quantidade média de espécies envolvidas na oxidação (mol) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--|--------------------------|---|
| 2 mVs^{-1} | 25 | 1,2130E-3 | 1,257E-8 | 8,525E-4 | 8,354E-9 |
| 5 mVs^{-1} | 25 | 1,186E-3 | 1,229E-8 | 1,052E-3 | 1,090E-8 |
| 10 mVs^{-1} | 30 | 5,563E-4 | 5,766E-9 | 5,812E-4 | 6,024E-9 |
| 20 mVs^{-1} | 35 | 3,386E-4 | 3,510E-9 | 3,490E-4 | 3,617E-9 |

Fonte: Próprio Autor

5.3. Abordagem Geral do Funcionamento da Inserção de Prótons Baseando-se nos resultados da EQCM

As Figuras 36, 42, 48, 54, 60, temos a representação de um ciclo único da representação da variação de corrente por tempo e massa para cada composto sintetizado e para os ciclos realizados. Pensando no funcionamento em comum do possível mecanismo envolvido, baseando no meio aquoso e ácido em 4M H_2SO_4 , às espécies que poderiam estar envolvidas na reação seriam, de carga positiva o íon hidrônio H_3O^+ em que se discute sobre a forma à qual ocorre essa entrada de cargas positivas nos sítios disponíveis dos filmes sintetizados (CuHCF, VHCF, ZnHCF, CoHCF, MnHCF), sendo pelo próprio hidrônio que se deslocaria das redes de

solvatação apresentadas pelo mecanismo de Grotthus ou pela difusão de H^+ entre as moléculas de água presentes em solução com base no mecanismo de Grotthus, que poderia se transferir para as moléculas de água presentes no próprios filmes e como contra íon teríamos a presença das formas HSO_4^- (mais presente) e SO_4^{2-} (menos presente), poderiam participar no equilíbrio de cargas e formação de pares iônicos, porém esses fenômenos não conseguiriam ser diferenciados pela microbalança nas entradas e saída, o que levou a considerar apenas um mecanismo reacional envolvendo a troca iônica de prótons pelo sistema.

Pelas figuras, tem-se que nos momentos antes do pico inicial de redução, se tem um aumento constante de massa que inicia a redução e próximo do momento de inversão da corrente o comportamento contrário é percebido, com a redução de massa e logo proximamente ao pico de oxidação, ao ocorrer novamente a inversão da corrente um novo aumento de massa ocorre. Isso se reflete pela inserção iônica durante a redução e saída das espécies ao longo da oxidação.

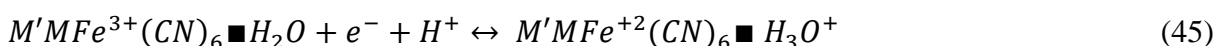
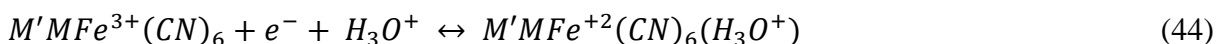
Em resumo, o que foi proposto é que as cargas envolvendo o H^+ , por exemplo, entram nos interstícios presentes no composto que por serem menores e tem grande interação com as espécies envolvidas no meio e possuem maior mobilidade de movimentação, o que favorecendo sua entrada no filme e interação eletroquímica pela entrada e saída de elétrons envolvendo a CV. Essas entradas podem ocorrer pelo mecanismo de Grotthus em que os íons H^+ saltam entre as redes de solvatação até chegar na superfície do filme, podendo saltar para uma molécula de água coordenada ou intersticial, ou mesmo deslocar um íon hidrônio para dentro do filme que se move a partir do mecanismo veicular dentre das vacâncias dos filmes (YANG et al., 2022; ZHOU et al., 2021).

A elevações mássicas apresentadas presentes no processo redutivo e a reduções mássicas apresentadas no processo no oxidativo reforçam a questão de um único mecanismo envolvendo, como proposto, envolvendo as espécies catiônicas. Claramente, como dito, havendo a possibilidade de participação das espécies envolvem a ligação ao átomo de enxofre (S) que podem estar presentes na superfície do filme ou mesmo nos interstícios, tomando a função de equilíbrio entre as cargas e formação de pares iônico. No caso do filme de VHCF em que o vanádio pode interagir diretamente com o hidrônio, apresentando mais de uma conformação pela entrada de mais elétrons ou saída deles pelas interações envolvendo o VO, VOH, por exemplo.

Finalmente, com base nessa discussão, uma equação resumida do sistema considerando

a reação no cátodo, Equação 44 e 45, em que M representa o metal inserido na estrutura gerando a eletrodeposição do filme fino análogo ao azul da Prússia de interesse e outros, e M' os metais residuais dos sais usados, como K e Na, sendo eles o CuHCF, VHCF, ZnHCF, CoHCF, MnHCF. Ambas as equações consideram os mecanismos propostos envolvendo a discussão tomada nas análises da EQCM.

Reação Cátodo:



6 CONCLUSÃO

O trabalho proposto por este manuscrito visava a realização e desenvolvimento de uma metodologia de formação de filmes finos de materiais análogos ao azul da prússia na superfície de eletrodos de platina, de modo a aplicá-los diretamente no estudo de mecanismos eletroquímicos envolvidos em processos de inserção iônica envolvendo sistemas aquosos, ou como se encontra na literatura, estudos das ARIBs. O desenvolvimento satisfatório desses filmes possibilitaria a versatilidade de realizar estudos eletroquímicos envolvendo sistemas aquosos. Pelos resultados obtidos, inicialmente pela caracterização estrutural dos filmes, demonstrou que, segundo as análises de infravermelho e difração de raios-X, os materiais condizem com as bandas esperadas para os ligantes envolvidos na estrutura do composto, além dos parâmetros de rede e espectros obtidos, condizem com os já investigados e bem estabelecidos na literatura.

Os resultados obtidos pela microscopia junto da energia dispersiva, mostram a formação de grãos da ordem média de tamanho aproximados pelas ampliações das imagens obtidas na faixa de 1 μm a 5 μm e a presença dos elementos esperados para a composição de cada filme fino formado esperados para tais compostos. Os filmes finos em eletrodos de platina testados em solução ácida mostraram comportamento esperado para os picos redox do $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ que se intermediam na faixa de $E_{1/2} = 0,80 \text{ V}$ aproximadamente, e para compostos como VHCF e ZnHCF, em baixas velocidades como $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, apresentaram mais de um par redox

além dos envolvendo o ferro da estrutura que demonstram outros mecanismos que interação ao meio aquoso que formam alterações na estrutura pelas possíveis interações com o oxigênio e ligantes do oxigênio na estrutura. Isso representa e confirma que existe um comportamento eletroquímico esperada para uso de soluções aquosas, que investigam o funcionamento desses mecanismos, tomando como base um comportamento difusivo de íons H^+ ou redes de íon hidrônio por mecanismo veicular que previamente se encontram no eletrólito se movimentando pelo mecanismo de Grotthus.

Os resultados obtidos para a técnica da EQCM mostraram resultados das variações mássicas para os ciclos em cada material, que se provaram similares, em torno de $25 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, apesar das variações de velocidades, entretanto, pelo comportamento da corrente em cada composto, podemos inferir que para tais materiais, quando estudados em meio aquoso, ocorre uma participação mutua das cargas positivas que agem diretamente nos processos redox pela troca iônica envolvendo as espécies com a presença do H^+ e dos contra-ions que podem desempenhar o papel de equilíbrio, não participando diretamente das reações.

Dessa forma, este trabalho permitiu o desenvolvimento de uma metodologia de filmes finos baseado em análogos de azul da Prússia, também nomeados de hexacianoferratos, explorando filmes cujos metais inseridos na estrutura fossem Cu, V, Zn, Co e Mn, e tomando como análise o comportamento desses filmes de maneira a possibilitar estudos eletroquímicos para tais materiais cujo foco foi a técnica da CV em solução de $4M H_2SO_4$ e uso da técnica da EQCM buscando uma exploração mais aprofundada dos fenômenos eletroquímicos reacionais para inserção/de-inserção de prótons. Esse processo abriu portas interessantes para maiores explorações envolvendo os mecanismos associados aos PBAs que demonstram características significativas dada sua estrutura cristalina e possibilidades infinitas de aplicação envolvendo baterias de inserção iônica em meio aquoso. Sendo assim, o seguinte estudo cumpriu sua proposta exploratória e abriu espaço para o despertar de novas pesquisas que envolvam os PBAs.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tomando como base os resultados obtidos para os filmes sintetizados e técnicas utilizadas para estudar e inferir os mecanismos de reação, segure-se as seguintes sugestões para aprimoramento do trabalho:

- Uso da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para exploração dos fenômenos na interface do filme, de modo a entender por meio de um circuito equivalente o funcionamento do sistema.
- Uso das Técnicas de Carga e Descarga para avaliar propriedades envolvendo sua capacidade específica, entre outros.
- Aplicação da Técnica de Efeito Miragem para estudos aprofundados do funcionamento dos mecanismos envolvidos.
- Estudo do efeito de diferentes concentrações aquosas para avaliação e investigação da eficiência das reações.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ABUZALAT, O. et al. High-Performance, Room Temperature Hydrogen Sensing with a Cu-BTC/Polyaniline Nanocomposite Film on a Quartz Crystal Microbalance. **IEEE Sensors Journal**, v. 19, n. 13, p. 4789–4795, 2019.

AGMON, N. CHEMICAL PHYSICS The Grotthuss mechanism. **Chemical Physics Letters**, v. 50, n. October, p. 456–462, 1995.

ALIJI, I.; METODIJA, N.; JULIJANA, V. **View of A Simple Chemical Method for Deposition of Electrochromic Cobalt Hexacyanoferrate Thin Films**, 2018.

CHEN, S. M.; CHAN, C. M. Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of copper hexacyanoferrate film and bilayer film modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 543, n. 2, p. 161–173, 2003.

CHEVION, S.; ROBERTS, M. A.; CHEVION, M. The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 28, n. 6, p. 860–870, 2000.

COSTA, L. A. C. ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS E DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS DE INSERÇÃO DE PRÓTONS. 2020.

CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY diffraction**. [s.l.] Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.

DE ASSUMPTÃO PEREIRA-DA-SILVA, M.; FERRI, F. A. Microscopia Eletrônica De Varredura. **Técnicas de Nanocaracterização**, p. 1–42, 2015.

DEGHANI-SANIJ, A. R. et al. Study of energy storage systems and environmental challenges

of batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 104, n. January, p. 192–208, 2019.

DOUGLAS A. SKOOG. **Principios de Análisis Instrumental**. [s.l: s.n.].

EFTEKHARI, A. Aluminum electrode modified with manganese hexacyanoferrate as a chemical sensor for hydrogen peroxide. **Elsevier Science**, 2001.

FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R. Study of zinc hexacyanoferrate-modified platinum electrodes using electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 6, p. 1279–1286, 2011.

FONSECA FILHO, H. D.; LOPES, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 2001, p. 31–45, 2013.

GAO, Z. et al. Electrochemical and spectroscopic studies of cobalt-hexacyanoferrate film modified electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 1, p. 147–152, 1991.

GOODENOUGH, J. B. **Batteries**. 2011.

GRYGAR, T. et al. Electrochemical analysis of solids. A review. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 67, n. 2, p. 163–208, 2002.

GUPTA, V. K. et al. Electrochemical analysis of some toxic metals by ion-selective electrodes. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 41, n. 4, p. 282–313, 2011.

HEISKANEN, S. K.; KIM, J.; LUCHT, B. L. Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. **Joule**, v. 3, n. 10, p. 2322–2333, 2019.

JAYALAKSHMI, M.; SCHOLZ, F. Performance characteristics of zinc hexacyanoferrate/prussian blue and copper hexacyanoferrate/Prussian blue solid state secondary cells. **Journal of Power Sources**, v. 91, n. 2, p. 217–223, 2000.

KANO, H.; MIYAI, Y.; OOI, K. Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase. n. 15, p. 148–153, 1995.

KULESZA, P. J. et al. Electrochemical charging, counterion accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 11, p. 1870–1876, 1998.

L, D. S.; LI FENGBIN, C. RESEARCHES ON CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODES PART XV. PREPARATION AND ELECTROCHROMISM OF THE VANADIUM HEXACYANOFERRATE FILM MODIFIED ELECTRODE. **Elsevier Sequoia**, v. 210, p. 31–44, 1986.

LEE, H. et al. Sodium zinc hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive

- electrode for sodium ion batteries. **Chemical Communications**, v. 48, n. 67, p. 8416–8418, 2012.
- LEUNG, P. et al. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. **RSC Advances**, v. 2, n. 27, p. 10125–10156, 2012.
- LEZNA, R. O. et al. Cobalt hexacyanoferrate: Compound stoichiometry, infrared spectroelectrochemistry, and photoinduced electron transfer. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 14, p. 3612–3621, 2002a.
- LEZNA, R. O. et al. **Cobalt Hexacyanoferrate_ Compound Stoichiometry, Infrared Spectroelectrochemistry, and Photoinduced Electron Transfer.pdf**, 2002b.
- LI, F.; CHEN, J. Mechanistic Evolution of Aprotic Lithium-Oxygen Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 24, p. 1–12, 2017.
- LIU, C. et al. Study of cupric hexacyanoferrate-modified platinum electrodes using probe beam deflection and electrochemical quartz crystal microbalance techniques. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 12, p. 1795–1800, 1997.
- LIU, C.; DONG, S. Electrochemistry of Vanadium Hexacyanoferrate Film. **Electroanalysis**, v. 9, n. 11, p. 838–842, 1997.
- LU, K. et al. Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and MoO₃ thin films grown on carbon fiber cloth for efficient flexible hybrid supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 370, n. September, p. 98–105, 2017.
- MALECKI, G.; RALUSZNA, A. Crystal structure of cyanometallates Me₃[Co(CN)₆]₂ and KMe[Fe(CN)₆] with Me=Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺. **Powder Diffraction**, v. 14, n. March, p. 25–30, 1999.
- MARTINS, V. L. et al. An overview on the development of electrochemical capacitors and batteries – part ii. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 92, n. 2, p. 1–29, 2020.
- MORITA, M. et al. Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of the cathodic process in a lithium-ion battery. **Research on Chemical Intermediates**, v. 32, n. 5, p. 523–532, 2006.
- NILSSON, S.; BJÖREFORS, F.; ROBINSON, N. D. Electrochemical quartz crystal microbalance study of polyelectrolyte film growth under anodic conditions. **Applied Surface Science**, v. 280, n. 280, p. 783–790, 2013.
- PAIK, W. et al. Ion transport in conducting polymers doped with electroactive anions examined by EQCM. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 22, p. 3833–3840, 2000.
- PARK, M. J.; YAGHOOBNEJAD ASL, H.; MANTHIRAM, A. Multivalent-Ion versus Proton

- Insertion into Battery Electrodes. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 7, p. 2367–2375, 2020.
- PAULITSCH, B.; YUN, J.; BANDARENKA, A. S. Electrodeposited Na₂VO_x[Fe(CN)₆] films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 9, p. 8107–8112, 2017.
- ROBERTS, J. G.; SOMBERS, L. A. Fast-Scan Cyclic Voltammetry: Chemical Sensing in the Brain and beyond. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 490–504, 2018.
- ROGERS, J. A. et al. **ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and applications**. United States: [s.n.]. v. 2
- ROWDEN, B.; GARCIA-ARAEZ, N. A review of gas evolution in lithium ion batteries. **Energy Reports**, v. 6, p. 10–18, 2020.
- SANTOS, D. M. F. et al. Direct borohydride/peroxide fuel cells using Prussian Blue cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 208, p. 131–137, 2012.
- SANTOS, A. A. R. DOS; COSTA, V. C. DA C. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MANGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO A PARTIR DE UM REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2019.
- SILVA, L. M. DA et al. Journal Pre-proof. 2019.
- 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.
- SONG, M. K.; CAIRNS, E. J.; ZHANG, Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. **Nanoscale**, v. 5, n. 6, p. 2186–2204, 2013.
- SU, Y.; FU, Y.; MANTHIRAM, A. Challenges and Prospects of Lithium - Sulfur Batteries. v. 46, n. 5, p. 1125–1134, 2013.
- TACCONI, N. R. DE; RAJESHWAR, K. **Metal Hexacyanoferrates_ Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications (1).pdf**, 2003.
- TIAN, Y. et al. Long cycle life aqueous rechargeable battery Zn/Vanadium hexacyanoferrate with H⁺/Zn²⁺ coininsertion for high capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, n. October 2021, 2022.
- TOWNSHEN, A. **Principles of Instrumental Analysis**. [s.l: s.n.]. v. 152
- TRÓCOLI, R.; KASIRI, G.; LA MANTIA, F. Phase transformation of copper hexacyanoferrate (KCuFe(CN)₆) during zinc insertion: Effect of co-ion intercalation. **Journal of Power Sources**, v. 400, n. August, p. 167–171, 2018.

- VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 664–679, 2000.
- WANG, B. et al. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. **ISCIENCE**, v. 3, p. 110–133, 2018.
- WU, M. S.; LYU, L. J.; SYU, J. H. Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 297, p. 75–82, 2015.
- WUDY, F.; STOCK, C.; GORES, H. Electrochemical: Quartz Microbalance. **Elsevier Reference Module**, p. 660–672, 2009.
- YAGI, S. et al. EQCM analysis of redox behavior of Prussian blue in a lithium battery electrolyte. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 21, p. 8041–8047, 2014.
- YAGI, S. et al. EQCM Analysis of Redox Behavior of CuFe Prussian Blue Analog in Mg Battery Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 12, p. A2356–A2361, 2015.
- YANG, J. et al. EnergyChem Advanced aqueous proton batteries : working mechanism , key materials , challenges and prospects. **EnergyChem**, v. 4, n. 6, p. 100092, 2022.
- ZHANG, H.; HASA, I.; PASSERINI, S. Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 17, 2018.
- ZHANG, X. et al. Copper hexacyanoferrate as ultra-high rate host for aqueous ammonium ion storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, 2021.
- ZHANG, Y. et al. A brief overview on the dissolution mechanisms of sulfide minerals in acidic sulfate environments at low temperatures: Emphasis on electrochemical cyclic voltammetry analysis. **Minerals Engineering**, v. 158, n. 932, 2020.
- ZHIWEI, T. et al. Proton Insertion Chemistry of Zn/Organic Battery. **Angewandte Chemie**, 2020.
- ZHOU, L. et al. Review Opportunities and challenges for aqueous metal-proton batteries. **Matter**, v. 4, n. 4, p. 1252–1273, 2021.