

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Departamento de Química**

Victor Delfim dos Santos Fortunato

**SÍNTESE DE ANÁLOGOS DO AZUL DA PRÚSSIA DE MANGANÊS E SUA  
APLICAÇÃO COMO MATERIAL ATIVO EM ELETRODOS DE  
SUPERCAPACITORES**

**Belo Horizonte**

**2024**

UFMG/ICEX/DQ. 1.601

D. 870

Victor Delfim dos Santos Fortunato

**SÍNTESE DE ANÁLOGOS DO AZUL DA PRÚSSIA DE MANGANÊS E SUA  
APLICAÇÃO COMO MATERIAL ATIVO EM ELETRODOS DE  
SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall

Coorientador: Prof. Dr. Garbas Anacleto dos Santos Junior

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

F745s  
2024  
D

Fortunato, Victor Delfim dos Santos.  
Síntese de análogos do Azul da Prússia de manganês e sua aplicação como material ativo em eletrodos de supercapacitores [manuscrito] / Victor Delfim dos Santos Fortunato. 2024.  
117 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Rodrigo Lassarote Laval.  
Coorientador: Garbas Anacleto dos Santos Junior.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.  
Bibliografia: f. 107-115.  
Apêndice: f. 116-117.

1. Físico-Química – Teses. 2. Energia – Armazenamento – Teses. 3. Eletrodos – Teses. 4. Capacitores – Teses. 5. Eletroquímica – Teses. 6. Baterias de lítio – Teses. 7. Polímeros condutores – Teses. 8. Compostos de carbono – Teses. I. Laval, Rodrigo Lassarote, Orientador. II. Santos Junior, Garbas Anacleto dos, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Síntese de Análogos do Azul da Prússia de Manganês e sua Aplicação como Material Ativo em Eletrodos de Supercapacitores"**

Victor Delfim dos Santos Fortunato

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rodrigo Lassarote Lavell - Orientador  
UFMGProf. Garbas Anacleto dos Santos Junior - Coorientador  
UFVProf. João Paulo Campos Trigueiro  
CEFET-MGProf. Túlio Matencio  
UFMG

Belo Horizonte, 22 de março de 2024.

Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavell**, Professor do Magistério Superior, em 25/03/2024, às 12:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 3º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Túlio Matencio**, Coordenador(a), em 25/03/2024, às 13:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 3º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Garbas Anacleto dos Santos Junior**, Usuário Externo, em 27/03/2024, às 16:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 3º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Campos Trigueiro**, Usuário Externo, em 07/04/2024, às 10:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 3º 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](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 3136713 e o código CRC 8469C573.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a mim mesmo. Sem mim, este trabalho jamais teria acontecido, então meus mais sinceros agradecimentos a minha pessoa.

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão à minha mãe por todo o apoio que me proporcionou ao longo da minha jornada educacional e em todos os aspectos da minha vida. Obrigado por tudo

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao Garbão por toda a ajuda e suporte oferecidos durante meu mestrado e na iniciação científica. Sua orientação foi inestimável para o sucesso do projeto. Agradeço a orientação e ao longo desses períodos. Sempre foi um prazer trabalhar com você.

Gostaria de agradecer ao Rodrigo por ter me acolhido no laboratório há muitos anos e por ter decidido me orientar durante todo o período do mestrado. Sua ajuda foi fundamental para eu estar aqui.

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão à Maria Rita pelo apoio incansável e valioso ao longo do meu mestrado. Só tenho esses resultados para apresentar por sua causa, então eu realmente agradeço muito sua ajuda.

Ao pessoal do BatLab, Fernanda, Dani, Luana, Sarah, Luan, Mozair, etc. Agradeço por deixarem o laboratório um lugar legal, sou imensamente grato por ter tido a oportunidade de trabalhar ao lado de pessoas tão incríveis como vocês.

Finalmente, desejo expressar minha gratidão às entidades que apoiaram este mestrado. Quero estender meus agradecimentos à UFMG, ao Departamento de Química e ao programa de pós-graduação em Química. Também sou grato às organizações financiadoras cujos recursos foram empregados na realização deste trabalho: CNPq (bolsa concedida), INCT Nanocarbono e FAPEMIG.

“Todos temos origens comuns: as mães; todos proviemos do mesmo abismo, mas cada um – resultado de uma tentativa ou de um impulso inicial – tende a seu próprio fim. “

Hermann Hesse

## RESUMO

Este estudo apresenta o desenvolvimento de um supercapacitor híbrido utilizando um eletrodo positivo composto por PbMnHCF@CNT, um análogo ao azul da Prússia, em combinação com carvão ativado como eletrodo negativo. O hexacianoferrato de manganês (MnHCF) foi sintetizado pelo método de co-precipitação. Um eletrólito de perclorato de sódio com um aditivo de cloreto de manganês foi utilizado para aumentar a retenção de capacidade e a capacidade específica de MnHCF. Em seguida, substituições parciais de Mn por Zn e, pela primeira vez como eletrodo de bateria, de Pb, foram realizadas para melhorar a estabilidade e a condutividade de MnHCF, sendo que a substituição com 50% de Pb mostrou-se mais eficaz. Compósitos foram desenvolvidos com nanotubos de carbono funcionalizados, destacando-se PbMnHCF050@CNT com maior capacidade específica e retenção de capacidade após 1000 ciclos. O material mais promissor PbMnHCF050, foi então estudado como eletrodo positivo de supercapacitor híbrido com carvão ativado de eletrodo negativo. O dispositivo apresentou uma densidade de energia de 7,3 Wh/kg a uma densidade de potência de 57,4 W/kg, além de um excelente desempenho em ciclagem, demonstrando um aumento de 168% na capacitância da célula após 1000 ciclos de carga e descarga. Esses resultados destacam o potencial desses materiais para aplicações em supercapacitores de alto desempenho eletroquímico.

**Palavras chave:** MnHCF, aditivo de  $MnCl_2$ , substituição parcial de Mn, compósito, supercapacitor híbrido.

## ABSTRACT

This study presents the development of a hybrid supercapacitor using a positive electrode composed of PbMnHCF@CNT, a Prussian Blue analogue, in combination with activated carbon as the negative electrode. Manganese hexacyanoferrate (MnHCF) was synthesized via the co-precipitation method. A sodium perchlorate electrolyte with a manganese chloride additive was used to increase the capacity retention and specific capacity of MnHCF. Subsequent partial substitutions of Mn with Zn and, for the first time as a battery electrode, Pb, were conducted to enhance the stability and conductivity of MnHCF, with the 50% Pb substitution proving most effective. Composites were developed with functionalized carbon nanotubes, with PbMnHCF@CNT exhibiting higher specific capacity and capacity retention after 1000 cycles. The most promising material, PbMnHCF050, was then studied as a positive electrode in a hybrid supercapacitor with an activated carbon negative electrode. The device showed an energy density of 7.3 Wh/kg at a power density of 57.4 W/kg, along with excellent cycling performance, demonstrating a 168% increase in cell capacitance after 1000 charge-discharge cycles. These results underscore the potential of these materials for applications in high-performance electrochemical supercapacitors.

**Keywords:** MnHCF, MnCl<sub>2</sub> additive, partial Mn substitution, composite, hybrid supercapacitor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Matriz energética mundial [2] .....	16
Figura 1.2- Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia [6].....	18
Figura 2.1- Esquema representando o funcionamento de uma bateria de íon-lítio [13].....	21
Figura 2.2- (A) Esquema de um capacitor de dupla camada elétrica (B) pseudocapacitor [21].....	24
Figura 2.3- Esquema de supercapacitor híbrido, com eletrodo capacitivo de carvão ativado e ânodo de HTO de bateria [23].....	25
Figura 2.4- Estrutura cristalina de $AxT[M(CN)_6]y$ e parâmetros de rede [32]. .....	28
Figura 2.5- Estratégias utilizadas para melhorar o desempenho eletroquímico de um eletrodo em dispositivos de armazenamento de energia [12].....	30
Figura 3.1 – Esquema da montagem da célula de três eletrodos para eletrólitos aquosos. ....	38
Figura 3.2- (A) Potencial ou corrente em função do tempo em uma espectroscopia de impedância eletroquímica. (B) Gráfico de impedância para um sistema eletroquímico. Regiões de controle de transferência de massa e cinética são encontradas em baixas e altas frequências, respectivamente [49].....	42
Figura 4.1 - Difractogramas das amostras MnHCF-25, MnHCF-50 e MnHCF-70. ....	44
Figura 4.2 - (A) espectroscopia de infravermelho das amostras sintetizadas; (B) Análise termogravimétrica em gás nitrogênio até 800 °C. ....	45
Figura 4.3 - Voltametria cíclica a 10 mV/s de MnHCF-25, MnHCF-50 e MnHCF-70. ....	47
Figura 4.4 - Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente para (A) MnHCF-25 (B) MnHCF-50 (C) MnHCF-70; (D) Curva de capacidade específica em função da densidade de corrente para os materiais sintetizados .....	49
Figura 4.5 - Diagramas de Nyquist de MnHCF-25, MnHCF-50 e MnHCF-70 em (A) baixas frequências (B) altas frequências.....	50
Figura 4.6 - Comparação entre diferentes concentrações de $Li_2SO_4$ por (A) voltametria cíclica a 50 mV/s (B) diagrama de Nyquist de MnHCF no eletrólito de $Li_2SO_4$ 0,5 e 1M; comparação entre eletrólitos de $LiClO_4$ e $NaClO_4$ por (C) Voltametria cíclica a 50 mV/s e (D) Diagrama de Nyquist de MnHCF nos eletrólitos de $LiClO_4$ e $NaClO_4$ a 1M.....	51
Figura 4.7 - Gráfico de rate capability para MnHCF em diferentes eletrólitos a 1 mol/L.....	55
Figura 4.8 - Rate capability de MnHCF em eletrólito de $NaClO_4$ . ....	57
Figura 4.9 - Retenção da capacidade em 100 ciclos de C/D a 1 A/g para $Li_2SO_4$ (0,5 mol/L) e $NaClO_4$ (1mol/L). ....	58

Figura 4.10 - Comparação entre eletrólitos de NaClO <sub>4</sub> e NaClO <sub>4</sub> + MnCl <sub>2</sub> por (A) Voltametria cíclica a 50 mV/s e (B) Diagrama de Nyquist de MnHCF em eletrólito de NaClO <sub>4</sub> e NaClO <sub>4</sub> + MnCl <sub>2</sub> . .....	59
Figura 4.11 - (A) Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente em eletrólito de NaClO <sub>4</sub> + MnCl <sub>2</sub> ; (B) rate capability; (C) Efeito da adição do aditivo na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Coloração dos eletrólitos após ciclagem. ....	60
Figura 4.12 - Difratogramas das amostras MnHCF, ZnMnHCF005, ZnMnHCF010, ZnMnHCF025 e ZnMnHCF050. ....	61
Figura 4.13 - (A) espectroscopia de infravermelho das amostras sintetizadas; (B) aproximação da banda de estiramento CN (C) Análise termogravimétrica em gás nitrogênio até 800 °C.....	64
Figura 4.14 - Voltametria cíclica a 50 mV/s de MnHCF substituído com zinco. ....	66
Figura 4.15 - Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente para (A) ZnMnHCF005 (B) ZnMnHCF010 (C) ZnMnHCF025 e (D) ZnMnHCF050. ....	67
Figura 4.16 - (A) Voltametria cíclica a 50 mV/s (B) Curvas de C/D a 0,1 A/g e rate capability; (C) Efeito da adição do aditivo na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist De ZnMnHCF010 em diferentes eletrólitos. ....	69
Figura 4.17 - Difratogramas das amostras MnHCF, PbMnHCF005, PbMnHCF010, PbMnHCF025 e PbMnHCF050. ....	71
Figura 4.18 - (A) espectroscopia de infravermelho das amostras sintetizadas; (B) aproximação da banda de estiramento CN (C) Análise termogravimétrica em gás nitrogênio até 800 °C.....	70
Figura 4.19 - (A) Voltametria cíclica a 50 mV/s de MnHCF substituído com chumbo. ....	71
Figura 4.20 - Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente para (A) PbMnHCF005 (B) PbMnHCF010 (C) PbMnHCF025 e (D) PbMnHCF050. ....	74
Figura 4.21 - (A) Voltametria cíclica a 50 mV/s (B) Curvas de C/D a 0,1 A/g e rate capability; (C) Efeito da adição do aditivo na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist De PbMnHCF050 em diferentes eletrólitos.....	76
Figura 4.22 - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Diagrama de Nyquist de MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050 (C) rate capability dos materiais; (D) Retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g. ....	77
Figura 4.23 - Difratogramas dos materiais MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050 e seus compósitos com nanotubos de carbono.....	80
Figura 4.24 - (A,C,E) espectroscopia de infravermelho das amostras sintetizadas; (B,D,F) aproximação da banda de estiramento CN.....	81
Figura 4.25 - Análise termogravimétrica em gás nitrogênio até 800 °C para (A) MnHCF e MnHCF@CNT; (B) ZnMnHCF010 e ZnMnHCF010@CNT; (C) PbMnHCF050 e PbMnHCF050@CNT. ....	80
Figura 4.26 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos sintetizados. ....	84

Figura 4.27 – Mapeamento químico (EDS) dos compósitos sintetizados.....	85
Figura 4.28 - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente de MnHCF@CNT; (C) Efeito da formação do compósito na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist de MnHCF@CNT.....	87
Figura 4.29 - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente de ZnMnHCF010@CNT; (C) Efeito da formação do compósito na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist de ZnMnHCF010@CNT.....	89
Figura 4.30 - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente de PbMnHCF050@CNT; (C) Efeito da formação do compósito na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist de PbMnHCF050@CNT.....	90
Figura 4.31 - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Diagrama de Nyquist de MnHCF@CNT, ZnMnHCF010@CNT e PbMnHCF050@CNT (C) rate capability dos compósitos; (D) Efeito da adição do aditivo na retenção da capacidade após 1000 ciclos de C/D a 1 A/g. ....	90
Figura 4.32 – Comparação dos resultados de PbMnHCF@CNT com outros PBAs da literatura.....	94
Figura 4.33 – C/D galvanostática a 0,1 A/g de MnHCF@CNT//CA em diferentes janelas de trabalho.....	96
Figura 4.34 – C/D galvanostática de MnHCF@CNT//CA em diferentes densidades de corrente.....	98
Figura 4.35 – (A) Diagrama de Nyquist em dois eletrodos de MnHCF@CNT//CA (B) Retenção da capacitância em 1000 ciclos de C/D a 1 A/g. ....	99
Figura 4.36 – C/D galvanostática de PbMnHCF050@CNT//CA em diferentes densidades de corrente.....	100
Figura 4.37 – (A) Diagrama de Nyquist em dois eletrodos de PbMnHCF050@CNT//CA (B) Retenção da capacitância em 1000 ciclos de C/D a 1 A/g.....	101
Figura 4.38 – (A) Diagrama de Ragone dos híbridos construídos neste trabalho (B) Comparação da retenção da capacitância após 1000 ciclos de C/D com outros SCHs contendo PBAs da literatura. ....	101
Figura A.1 – (A) Voltametria cíclica a 0,1 mV/s de MnHCF (B) C/D galvanostática de MnHCF em diferentes densidades (C) Voltametria cíclica a 0,1 mV/s de PbMnHCF@CNT (D) C/D galvanostática de PbMnHCF@CNT.....	116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Capacidade específica dos materiais ZnMnHCF, em mAh/g.....	68
Tabela 2 – Capacidade específica dos materiais PbMnHCF, em mAh/g.....	75
Tabela 3 – Valores de condutividade para os materiais sintetizados. ....	86
Tabela 4 – Parâmetros de célula de MnHCF@CNT//CA a 0,1 A/g.....	97
Tabela 5 – Parâmetros de célula de MnHCF@CNT//CA em diferentes densidades de corrente.....	98
Tabela 6 – Parâmetros de célula de PbMnHCF050@CNT//CA em diferentes densidades de corrente.....	101

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 .....	29
Equação 2 .....	39
Equação 3 .....	41
Equação 4 .....	41
Equação 5 .....	41
Equação 6 .....	41
Equação 7 .....	41
Equação 8 .....	41
Equação 9 .....	47
Equação 10 .....	61
Equação 11 .....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS

IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

SCs – Supercapacitores

SCHs - Supercapacitores Híbridos

PB – Azul da Prússia

PBAs – Análogos ao Azul da Prússia

SEI – Interface de eletrólito sólido

EDLCs – Capacitores de dupla camada elétrica

rGO – Óxido de Grafeno Reduzido

MnHCF – Hexacianoferrato de Manganês

LiPF<sub>6</sub> - Hexafluorofosfato de Lítio

EC:DMC - Carbonato de Etileno e Carbonato de Dimetileno

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho Por Transformada de Fourier

ZnMnHCF – Hexacianoferrato de Manganês substituído com zinco

PbMnHCF - Hexacianoferrato de Manganês substituído com chumbo

MnHCF@CNT – Compósito de Hexacianoferrato de Manganês com nanotubo de carbono

ZnMnHCF@CNT - Compósito de Hexacianoferrato de Manganês e zinco com nanotubo de carbono

PbMnHCF@CNT - Compósito de Hexacianoferrato de Manganês e chumbo com nanotubo de carbono

MnHCF@CNT//CA – Supercapacitor híbrido com eletrodos de MnHCF@CNT e carvão ativado

PbMnHCF@CNT//CA - Supercapacitor híbrido com eletrodos de PbMnHCF@CNT e carvão ativado

R<sub>ct</sub> – Resistência à transferência de carga

R<sub>Ω</sub> - Resistência em série equivalente obtida por espectroscopia de impedância eletroquímica

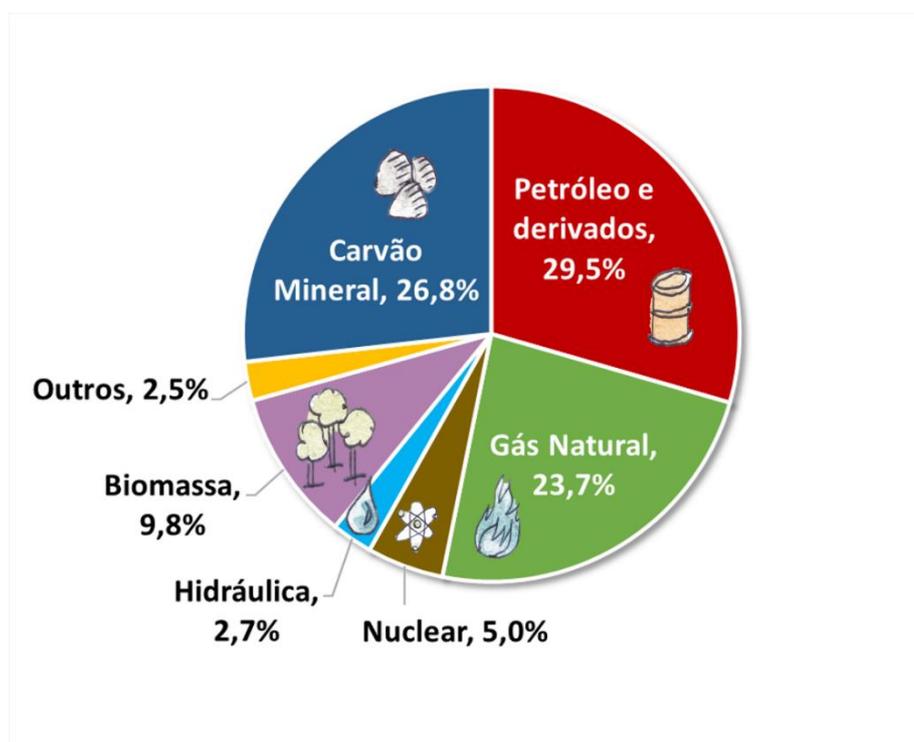
## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	19
1.1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
2.1	DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA .....	21
2.1.1	BATERIAS DE ÍON-LÍTIO .....	21
2.1.2	SUPERCAPACITORES .....	23
2.2	MATERIAIS ATIVOS DE ELETRODO BASEADOS NO AZUL DA PRÚSSIA .....	26
2.2.1	AZUL DA PRUSSIA .....	26
2.2.2	HEXACIANOFERRATO DE MANGANÊS.....	29
2.3	ELETRÓLITO .....	30
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)</b> .....	<b>35</b>
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS:.....	35
3.2	SÍNTESE DE MNHCF, $ZN_xMN_{1-x}HCF$ E $PB_xMN_{1-x}HCF$ ( $X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ ) E SEUS COMPÓSITOS COM NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS: .....	35
3.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS .....	36
3.4	DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS E SUPERCAPACITORES .....	37
3.4.1	PREPARO DOS ELETRODOS .....	37
3.4.2	CONSTRUÇÃO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS .....	37
3.4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	39
3.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA, CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	39
3.5.1	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	39
3.5.2	CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA .....	40
3.5.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO MNHCF .....	44

4.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MNHCF.....	46
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA EM DIFERENTES ELETRÓLITOS .....	50
4.4	SÍNTESE DE MNHCF SUBSTITUÍDO POR ZINCO E CHUMBO.....	60
4.4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DE $Zn_xMn_{1-x}[Fe(CN)_6]$ , $X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ .....	60
4.4.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE $Zn_xMn_{1-x}[Fe(CN)_6]$ , $X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ .....	65
4.4.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE $Pb_xMn_{1-x}[Fe(CN)_6]$ , $X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ .....	70
4.4.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE $Pb_xMn_{1-x}[Fe(CN)_6]$ , $X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ .....	71
4.4.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DOS COMPÓSITOS DE MNHCF, ZNMNHCF010 E PBMNHCF050 COM NANOTUBOS DE CARBONO .....	79
4.4.6	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS MNHCF@CNT, ZNMNHCF010@CNT E PBMNHCF050@CNT.....	86
4.5	MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO SUPERCAPACITOR HÍBRIDO MNHCF@CNT//CA .....	95
4.6	MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO SUPERCAPACITOR HÍBRIDO PBMNHCF050@CNT//CA.....	100
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>105</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>107</b>
	<b>ANEXO A .....</b>	<b>116</b>

## 1 INTRODUÇÃO

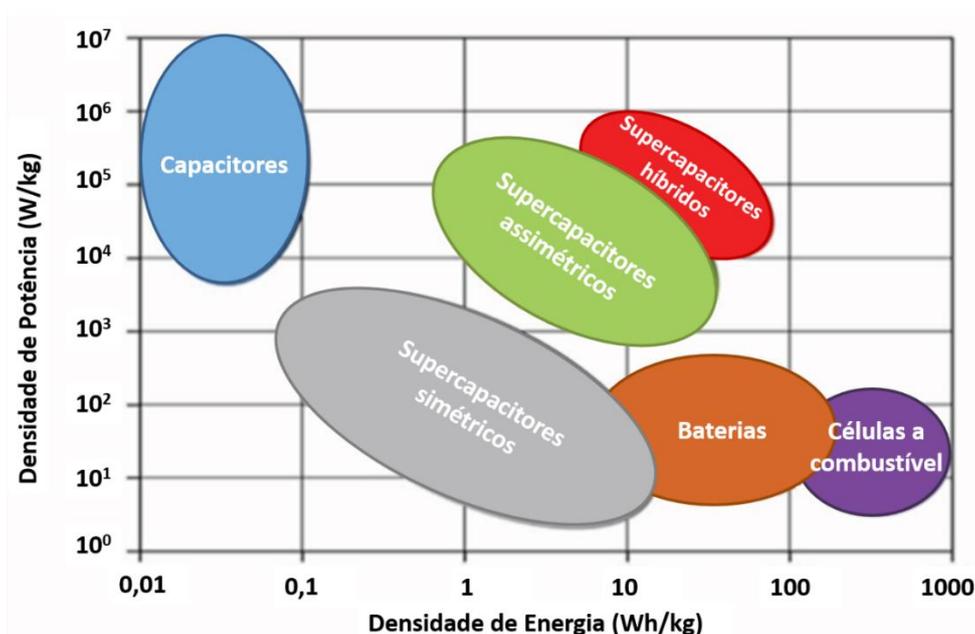
Em 2023, o relatório do painel intergovernamental sobre mudanças climáticas (IPCC) afirmou que as atividades humanas, através da emissão de gases do efeito estufa, tem inequivocamente causado o aquecimento global. Sendo registrado um aumento de 1,1°C na temperatura global da superfície terrestre na última década em relação ao período de 1850-1900. O aquecimento global antrópico, causado pela atividade humana, produz diversos impactos à nossa sociedade ao provocar mudanças rápidas na atmosfera, oceano, criosfera e biosfera e isto está associado ao aumento da ocorrência de eventos extremos como secas, fortes precipitações, ondas de calor e ciclones tropicais que expõe milhões de pessoas à insegurança alimentar aguda e hídrica [1]. Em 2020, a presença de fontes de energia não renováveis (carvão mineral, petróleo e derivados e gás natural) emissoras de gases do efeito estufa representaram cerca de 80% da matriz energética mundial, conforme apresentado na **Figura 1.1**.



**Figura 1.1-** Matriz energética mundial [2]

Dentre as opções de mitigação dos efeitos das mudanças climáticas, destaca-se a redução do uso de combustíveis fósseis e sua gradual substituição por energias renováveis, como solar e eólica. Essa medida também é integrante dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável de número 7 (ODS 7), sendo uma agenda adotada na Cúpula das Nações Unidas, em âmbito mundial, sobre o Desenvolvimento Sustentável. No entanto, o uso de energias renováveis intermitentes precisa estar associado a sistemas de armazenamento, como baterias ou supercapacitores, para o fornecimento contínuo de energia [3]. Deste modo, o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia baratos, com alta vida útil, seguros e com altas densidades de energia é importante para acompanhar as atuais altas demandas de energia renováveis.

Entre os dispositivos de armazenamento de energia disponíveis nos dias de hoje, os supercapacitores, com destaque para os supercapacitores híbridos (SCHs) estão entre as alternativas mais promissoras para lidar com o desafio da demanda energética [4]. Essa classe de dispositivos inovadores (os SCHs) vem da junção de mecanismos presentes nos supercapacitores (SCs) e baterias. Os SCs apresentam altos valores de densidade de potência, como indicado no diagrama de Ragone, presente na **Figura 1.2**, altas eficiências de carga/descarga e alta estabilidade cíclica comparado as baterias, que exibem alta densidade de energia, mas sofrem com ciclabilidade e densidade de potência. Atualmente, com o objetivo de aumentar a densidade de energia de SCs, pode-se adotar uma configuração diferente na montagem desses dispositivos, ao combinar eletrodos com diferentes mecanismos de armazenamento de energia, como um eletrodo de mecanismo faradaico e outro eletrodo que armazena energia por mecanismo capacitivo, os SCHs. Os SCHs apresentam densidades de energia e potência intermediárias entre baterias e supercapacitores e possuem grande diversidade de aplicações como, por exemplo, como dispositivo de armazenamento de energia alternativo com o objetivo de aprimorar a confiabilidade e a qualidade na distribuição de energia. [5]



**Figura 1.2-** Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia [6].

Neste contexto, o desenvolvimento de eletrodos tipo-bateria, ou seja, com mecanismos de armazenamento de energia por processos faradaico (acompanhados da inserção-deinserção de cátions, no caso de dispositivos de inserção catiônica) baratos e com alta capacidade de carga são um desafio. Isso se deve ao fato das baterias de íon-lítio comerciais utilizarem elementos caros na composição de seus eletrodos, como cobalto, níquel e lítio, com preços em dólares por quilograma (\$/kg) em 2023, de 33,4, 16,8 e 19,8, respectivamente [7], combinados ao uso de eletrólitos orgânicos que aumentam ainda mais o preço por ser um dos componentes mais caros do dispositivo [8]. Além disso, ainda existem preocupações sociais em regiões de extração do minério de cobalto, como por exemplo, na República Democrática do Congo, incluindo problemas como trabalho infantil, violência contra mulheres e outras violações de direitos humanos [9]. Outra dificuldade está na extração de lítio, que demanda altas quantidades de água para sua produção (400 000 litros de água para cada tonelada de lítio produzida) prejudicando fortemente a população e o ecossistema local, tornando o processo de transição energética menos sustentável [10]. Portanto, o desenvolvimento de materiais com rota sintética simples e que

utilizem elementos abundantes e baratos como manganês (~0,5\$/kg), ferro (0,12\$/kg), cobre (8,2 \$/kg), zinco (2,6 \$/kg) dentre outros é uma alternativa que possibilita a viabilização destes materiais em sistemas estacionários de energia [7,11]. Neste contexto, torna-se evidente a necessidade de explorar novas alternativas para a produção de materiais de eletrodos de baterias e supercapacitores híbridos que atendem esses requisitos. Dentre os materiais de eletrodo estudados, os análogos ao azul da Prússia ganham destaque devido a sua versatilidade.

Os compostos de coordenação chamados de Azul da Prússia (PB, *Prussian Blue*) são uma possibilidade para materiais tipo bateria em dispositivos híbridos, pois possuem uma rota sintética simples, rápida e de baixo custo e sua estrutura e propriedades físico-químicas podem ser alteradas facilmente com a introdução de elementos específicos, gerando um novo grupo de compostos chamados de Análogos ao Azul da Prússia (PBAs- *Prussian Blue Analogues*). Tais materiais são hospedeiros para íons de metais alcalinos, como lítio, sódio, potássio reversivelmente, tornando-os candidatos promissores para material ativo em eletrodos desses dispositivos (baterias e supercapacitores híbridos). Tanto o lítio quanto o sódio são escolhas destacadas para utilizar em sistemas de armazenamento de energia por serem notavelmente leves, proporcionando densidades de energia e potência altas, pois tais parâmetros são normalizados pela massa do material ativo. Além disso, o íon sódio é mais abundante na crosta terrestre (2,27%), fazendo com que seu preço seja muito menor que do lítio (0,0018%), barateando ainda mais o sistema e tornando-o mais propício para sistemas estacionários [12].

## **1.1 OBJETIVO GERAL**

Este estudo visa à preparação e caracterização eletroquímica de supercapacitores híbridos, utilizando como base um composto de Análogo ao Azul da Prússia.

### **1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho são:

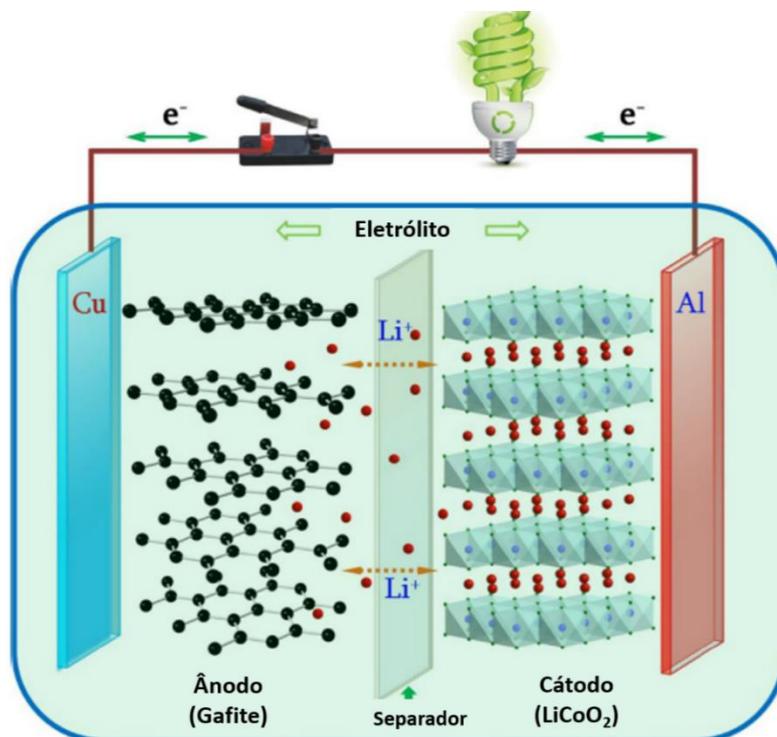
- Síntese e caracterização de análogos ao Azul da Prússia de manganês, MnHCF, e dos materiais com substituição parcial do Mn por Zn e Pb (ZnMnHCF e PbMnHCF);
- Realizar a caracterização das propriedades eletroquímicas de MnHCF e dos materiais ZnMnHCF e PbMnHCF;
- Síntese de compósitos dos materiais MnHCF, ZnMnHCF e PbMnHCF com nanotubos de carbono funcionalizados;
- Preparar eletrodos compósitos de MnHCF, ZnMnHCF e PbMnHCF com nanotubos de carbono e realizar sua caracterização eletroquímica;
- Avaliar o desempenho eletroquímico dos eletrodos por carga e descarga galvanostática, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Construir um supercapacitor híbrido utilizando os materiais que apresentaram melhor desempenho eletroquímico, juntamente com um eletrodo de carvão ativado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

#### 2.1.1 BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

As baterias de íon-lítio são dispositivos de armazenamento de energia formados por dois eletrodos imersos em um eletrólito e separados por uma membrana. Os eletrodos são depositados em coletores de corrente, cuja função é transportar elétrons do material para o circuito externo durante sua oxidação ou do circuito externo para o eletrodo durante uma redução. A principal diferença entre as baterias de íon-lítio para outras baterias secundárias é que os processos de oxirredução são acompanhados da difusão em estado sólido dos íons de  $\text{Li}^+$  e transporte de massa nos eletrodos [13]. A **Figura 2.1** esquematiza o funcionamento de uma bateria de íon-lítio.



**Figura 2.1-** Esquema representando o funcionamento de uma bateria de íon-lítio [13]

O esquema apresenta todos os componentes descritos anteriormente. Dentre esses componentes, tem-se o material do ânodo, grafite, depositado sobre uma folha de cobre, comumente utilizada como coletor de corrente do eletrodo negativo e um cátodo, geralmente, composto de óxido de cobalto litiado ( $\text{LiCoO}_2$ ) depositado em um coletor de corrente de alumínio. Esses componentes são separados por uma membrana, em geral de poliprolineno com função de evitar o contato físico entre os eletrodos, que levaria a célula a um curto-circuito. Todos estes componentes são embebidos em um eletrólito orgânico como o carbonato de etileno:carbonato de dimetileno contendo sal de lítio, que pode ser  $\text{LiPF}_6$  ou  $\text{LiClO}_4$ .

A escolha dos eletrodos e do eletrólito é fundamental para garantir baterias com altas densidades de energia e potência, vida útil elevada e baixo custo. A densidade de energia representa o trabalho elétrico que o dispositivo é capaz de executar e depende da janela de trabalho eletroquímica utilizada e da capacidade específica dos eletrodos. Já a densidade de potência é a relação entre energia fornecida pela bateria em um intervalo de tempo.

A comercialização das baterias de íon-lítio foi possível graças à substituição do lítio metálico no ânodo por grafite, nas baterias de lítio precursoras. O grafite possui características desejáveis como ânodo devido a seu potencial de intercalação de íons lítio (entre 0,25V e 0V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), alta capacidade específica teórica (372 mAh/g) e sua elevada abundância e continua sendo o principal material anódico em baterias de íon-lítio comercial [14]. Como consequência, ânodos de grafite contribuem para uma alta densidade de energia da bateria. Entretanto, por apresentar um potencial próximo ao do lítio, durante a primeira redução, o eletrólito sofre uma decomposição na superfície do eletrodo formando uma camada de passivação, chamada de SEI (*solid electrolyte interphase*), que protege cineticamente o eletrólito de se decompor mais ao longo dos ciclos de carga e descarga, possibilitando o funcionamento prolongado da bateria [14,15]. Uma boa SEI deve ser permeável a íons de lítio, isolante elétrico, uniforme em composição e morfologia e apresentar boa flexibilidade para suportar a variação volumétrica do grafite ao intercalar os íons de lítio [15]. No entanto, apesar de ser essencial para o funcionamento da bateria, a SEI, durante a vida útil da bateria, tem sua espessura média aumentada, levando a perda de capacidade (visto que o

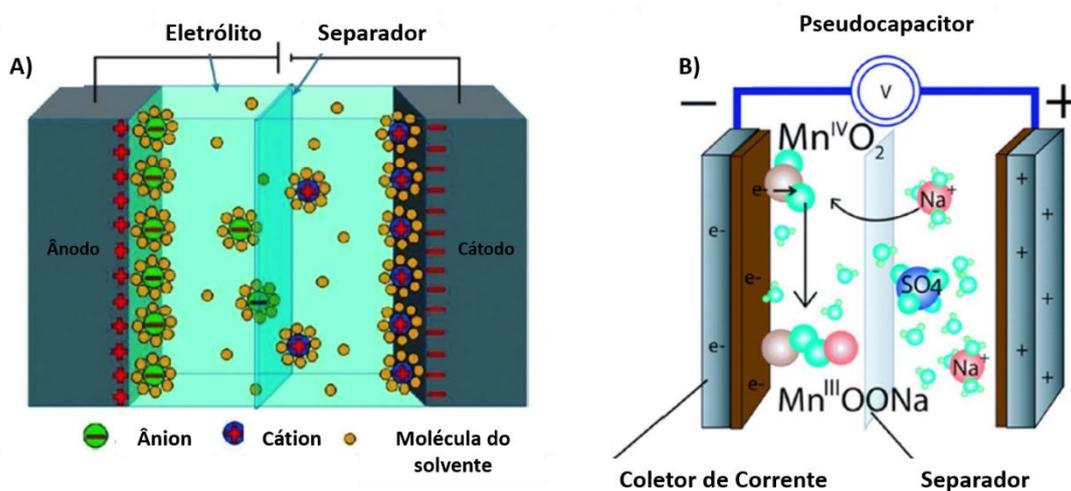
eletrólito é consumido) e aumento da resistência interfacial, levando a perda de potência do dispositivo [14,16]. Contudo, os materiais catódicos são considerados o “calcanhar de Aquiles” das baterias modernas, visto que suas capacidades costumam ser metade da capacidade do grafite. Portanto, muitas pesquisas se direcionam para o desenvolvimento de materiais de alto desempenho eletroquímico que possam ser aplicados como material ativo em eletrodos catódicos.

Para que um material possa atuar como um cátodo em baterias de íon-lítio ou íon-sódio, ele deve, idealmente, exibir características como: (i) possuir metais de transição que possam sofrer reações de oxidação/redução reversíveis; (ii) inserir/extrair lítio/sódio reversivelmente sem sofrer grandes mudanças estruturais; (iii) apresentar alto potencial de inserção/extração de lítio/sódio, para maior densidade de energia; (iv) difundir íons de lítio/sódio rapidamente; (v) ser um bom condutor elétrico e (vi) possuir baixo custo e ter baixo impacto ambiental [17]. Dentre diversos materiais estudados para esse propósito, o Azul da Prússia e seus análogos, que serão apresentados em maiores detalhes a seguir, tem recebido muita atenção e demonstrado um potencial promissor para uso como material catódico por apresentarem as características citadas.

### **2.1.2 SUPERCAPACITORES**

Supercapacitores,(SCs) são dispositivos de armazenamento de energia capazes de apresentar altas densidades de potência (acima de  $10 \text{ kW kg}^{-1}$ ), altas taxas de carga e descarga e alta vida útil (acima de 100 000 ciclos) [18]. SCs tem recebido grande atenção nos últimos anos pela possibilidade de uso em aplicações de alta energia, como em veículos híbridos ou elétricos. No entanto, essa classe de dispositivos apresenta baixas densidades de energia (até  $10 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), fator que limita sua aplicação. Portanto, o desenvolvimento de supercapacitores com altos valores de densidade de energia é de grande importância para o mercado, seja pelo uso de novos materiais de eletrodos, alterando mecanismo de armazenamento ou mesmo pela confecção de novos *designs* de células [18]. Desta forma, se faz importante descrever algumas dessas possibilidades.

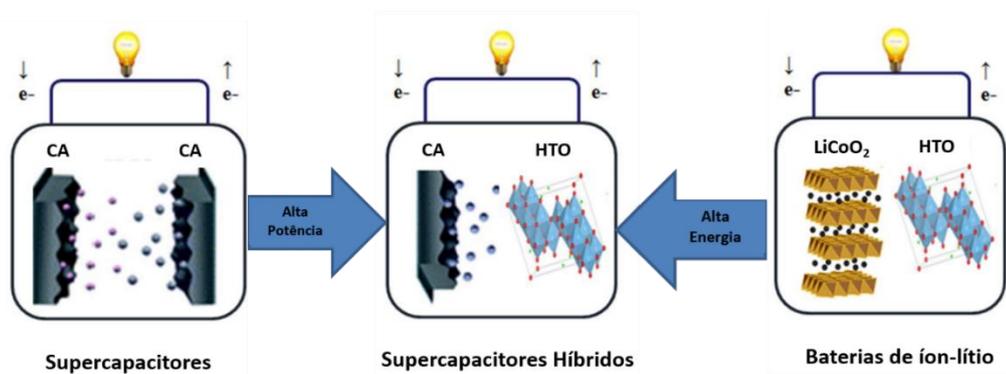
Supercapacitores são formados por dois eletrodos condutores eletrônicos, um separador e um eletrólito contendo íons. Podem armazenar energia de duas formas diferentes: pela formação da dupla camada elétrica ou por processos pseudocapacitivos. No primeiro caso, quando é aplicado uma diferença de potencial entre os eletrodos, uma quantidade de carga será acumulada na superfície de um eletrodo. Consequentemente, íons de carga oposta ao do eletrodo formarão uma fina camada na interface eletrodo/eletrólito, formando então a dupla camada elétrica, de acordo com a ilustração presente na **Figura 2.2A** [19]. Como resultado, os capacitores de dupla camada elétrica (*electric double layer capacitors*, EDLCs) apresentam um processo puramente eletrostático e superficial, que resulta em altos valores de densidade de potência e altas taxas de carga/descarga. O uso de eletrodos com alta área superficial e alta condutividade, como materiais de carbono, são amplamente utilizados por maximizar a formação da dupla camada elétrica e, conseqüentemente, sua capacitância e densidade de energia [20]. Somado a isso, por se tratar de um processo puramente eletrostático, não há degradação significativa do eletrodo durante o uso do dispositivo, explicando a sua elevada vida útil.



**Figura 2.2-** (A) Esquema de um capacitor de dupla camada elétrica (B) pseudocapacitor [21].

O segundo mecanismo de armazenamento é o pseudocapacitivo. Este processo é capaz de aumentar a densidade de energia porque, diferente do EDLCs, envolve reações faradáticas em seu funcionamento. Nos pseudocapacitores, há uma transferência rápida de elétrons na superfície, ou próximo à superfície, do material ativo dos eletrodos. Mas, diferente de um processo faradático de uma bateria, no processo pseudocapacitivo não há uma dependência de difusão de íons ou uma mudança de fase nos eletrodos (**Figura 2.2B**) [22].

A **Figura 2.3** ilustra a estratégia mais recente utilizada para aumentar a densidade de energia de SCs: pela construção de supercapacitores híbridos (SCHs). Essa categoria de supercapacitores apresenta, em cada eletrodo, materiais com mecanismos de armazenamento de energia diferentes, podendo ser um material capacitivo com formação de dupla-camada elétrica em um eletrodo e um material faradático de bateria (ou pseudocapacitivo) no outro eletrodo. Desta forma, SCHs exibem densidades de energia até dez vezes maior em relação ao de um EDLC e densidade de potência igual ou maior que aquelas de baterias [23].



**Figura 2.3-** Esquema de supercapacitor híbrido, com eletrodo capacitivo de carvão ativado e ânodo de HTO de bateria [23].

Da mesma forma que para as baterias, o Azul da Prússia e derivados são materiais ativos eletrodo importantes para a construção de dispositivos híbridos. Os SCHs, empregando eletrodos de análogos ao Azul da Prússia (PBAs), representam

uma inovação promissora na busca por soluções energéticas avançadas. Esses dispositivos combinam a capacidade de armazenamento de carga dos PBAs com a alta densidade de potência característica dos materiais capacitivos. Com a crescente demanda por fontes de energia mais eficientes e sustentáveis, os supercapacitores híbridos oferecem a vantagem de uma resposta rápida e ciclos de vida prolongados, além de possibilitarem a utilização de materiais abundantes e acessíveis. Estes sistemas são também muito estudados na literatura. Por exemplo, Xu *et al.* (2019) construíram um SCH constituído por um eletrodo positivo de um compósito de CuCoHCF revestido com folhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) e um eletrodo negativo capacitivo de carvão ativado em eletrólito aquoso de 0,4 mol/L de NaNO<sub>3</sub>. A célula apresentou capacitância de 120,2 F/g a uma densidade de corrente de 0,4 A/g, com retenção da capacitância de 61% com o aumento da densidade para 2 A/g. O dispositivo apresentou densidade de energia 86,5 Wh/kg a uma densidade de potência de 4,3 kW/kg. Além disso, o SCH apresentou excelente desempenho em ciclagem, com retenção da capacitância de célula de 98,2% após 2000 ciclos de C/D [25].

Pazhamalai *et al.* (2018) estudaram, por sua vez, um supercapacitor híbrido de íon-lítio em eletrólito aquoso (1mol/L LiNO<sub>3</sub>) com eletrodos de MnHCF (faradáico) e rGO (capacitivo). O dispositivo apresentou capacitância de célula de 79,5 F/g com energia e potência de 44,2 Wh/kg e 588,2 W/kg, respectivamente [26].

Portanto, a construção de supercapacitores híbridos com PBAs se mostra como uma alternativa viável e promissora para novos dispositivos de armazenamento de energia. A seguir, será discutido com maiores detalhes sobre os PBAs e sua aplicação como eletrodos tipo bateria.

## **2.2 MATERIAIS ATIVOS DE ELETRODO BASEADOS NO AZUL DA PRÚSSIA**

### **2.2.1 AZUL DA PRUSSIA**

Como discutido anteriormente, o material ativo do eletrodo de uma bateria ou supercapacitor híbrido deve ter como pré-requisitos o baixo custo de produção, a facilidade de síntese e um baixo impacto ambiental. Diante de diversos materiais que

podem apresentar essas características, os Análogos ao Azul da Prússia se sobressaem [27].

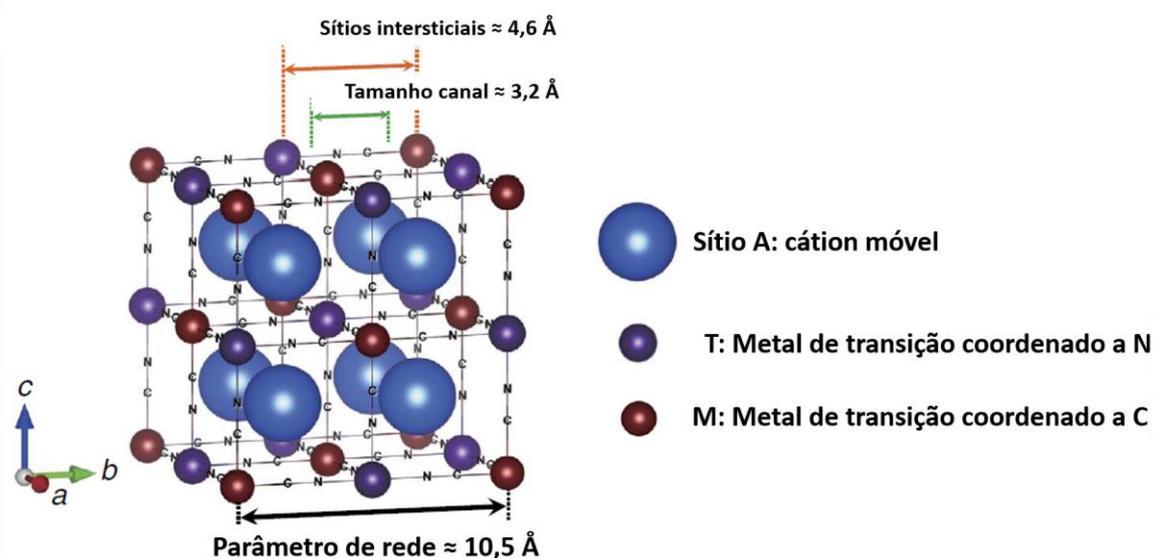
O Azul da Prússia, hexacianoferrato de ferro (III), é um corante de coloração azul intensa. Foi preparado pela primeira vez em 1704 por Heinrich Diesbach, um químico alemão, ao misturar Fe(III) com um derivado de ácido tânico. É um composto que pode apresentar uma estabilidade térmica de até 600°C e uma condutividade elétrica de  $10^{-3}$  S/cm, muito maior se comparada ao material catódico contendo ferro,  $\text{LiFePO}_4$ , que apresenta valor de  $10^{-9}$  S/cm. [28,29]

Devido à estrutura cristalina possibilitar a intercalação de íons e suas propriedades físicas, o Azul da Prússia tem sido relatado como material de eletrodo em baterias de íons-lítio, sódio ou potássio. Por exemplo, Wu *et al.*, (2015) utilizaram o Azul da Prússia como cátodo e obtiveram 125 mAh/g de capacidade específica em uma meia célula de sódio [30]. Além disso, o Azul da Prússia apresenta uma característica interessante para baterias, pois é possível substituir os átomos de ferro da estrutura por outros metais de transição, e, desta forma, manipular propriedades físico-químicas, em especial as eletroquímicas. Para estes novos compostos, foi dado o nome de Análogos ao Azul da Prússia (PBAs).

Um PBA corresponde à substituição de Fe por outros íons metálicos e também conta com a presença de um íon alcalino, com fórmula geral  $A_xT[M(\text{CN})_6]$ , em que A representa um íon de metal alcalino e T e M metais de transição (que também podem ser iguais). No entanto, durante a síntese do material, são formados, inevitavelmente, vacâncias de  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  na estrutura cristalina, substituídas por moléculas de água (água de coordenação). Além disso, moléculas de água se apresentam na estrutura de três formas: como água adsorvida na superfície, água de coordenação e água intersticial. Portanto, a fórmula expandida de um análogo ao Azul da Prússia é  $A_xT[M(\text{CN})_6]_y \cdot \square_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , em que  $\square$  representa as vacâncias de  $\text{M}(\text{CN})_6$  na estrutura [31].

Os PBAs cristalizam em três tipos de polimorfos: cúbico, romboédrico e monoclinico. A fase é dependente do número de íons alcalinos e da quantidade de água zeolítica (intersticial) presente na estrutura. Quando há deficiência de íons

alcalinos, a fase predominante é cúbica, enquanto que estrutura rica em íons alcalinos terá fase monoclínica [27]. Nestas fases, o carbono e o nitrogênio do grupo cianeto se coordenam com os íons T e M, respectivamente. Outra característica notável dos PBAs é a capacidade de inserir em seu interior íons monovalentes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) e íons multivalentes ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) de forma reversível. No caso de T e M serem eletroquimicamente ativos, cada célula unitária pode acomodar um ou dois íons, a depender de sua carga [32]. As características estruturais dos PBAs citadas até agora se encontram presentes no esquema da **Figura 2.4**.



**Figura 2.4-** Estrutura cristalina de  $\text{AxT[M(CN)}_6\text{]}_y$  e parâmetros de rede [32].

A presença de canais aberto na direção  $[100]$  podem acomodar os íons A e possuem grande importância para o uso de PBAs em sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia. Estes canais apresentam comprimento de  $3.2 \text{ \AA}$  e a distância entre os sítios intersticiais de  $4.6 \text{ \AA}$  possibilitam a difusão de íons A, de acordo com a **Equação 1**, que mostra a reação redução e a inserção de A em um PBA [32]:



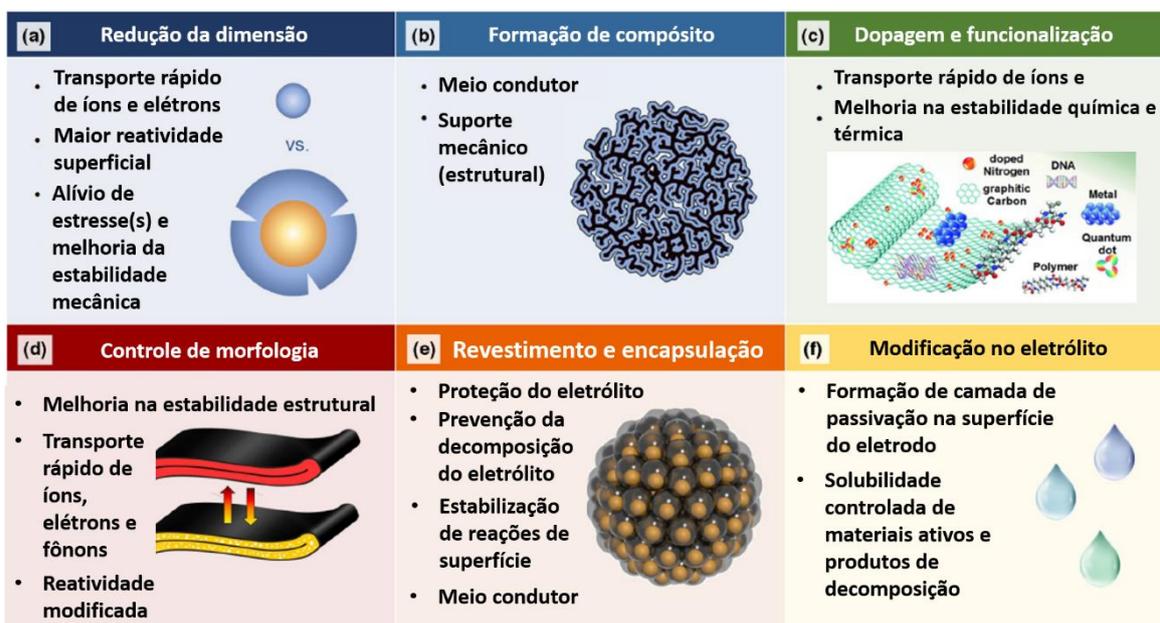
Outra vantagem do uso de PBAs como materiais de eletrodo reside na possibilidade de inserir reversivelmente diferentes íons. A utilização de lítio apresenta a vantagem de possuir baixa massa molar, raio pequeno e baixo potencial vs. EPH (eletrodo padrão de hidrogênio). No entanto, a crescente demanda de lítio para veículos elétricos e dispositivos eletrônicos portáteis produz preocupações, dada a escassez do metal na crosta terrestre [12,33]. Uma boa alternativa para o lítio, principalmente voltado para sistemas estacionários, é o sódio. Além de apresentar também um baixo potencial contra o eletrodo padrão de hidrogênio (-2,71V vs. EPH). Contudo, seu maior raio atômico pode prejudicar o desempenho eletroquímico do material [33].

Anteriormente mostrou-se que a fórmula geral de um PBA é  $A_xT[M(CN)_6]_y \cdot (1-y) \cdot nH_2O$ . Os metais de transição T e M podem ser substituídos por dois grupos de metais: ativos ou inativos. Os metais ativos são aqueles que passam por oxidação e redução durante a carga e descarga do dispositivo, contribuindo com aumento de capacidade e densidade de energia. Deste grupo se encontram, além do ferro, o manganês, cobalto, vanádio, titânio, etc. O segundo grupo são dos metais inativos, que não oxidam ou reduzem durante o funcionamento da bateria em grande parte dos eletrólitos líquidos e tem como função o aumento da estabilidade estrutural, aumento da condutividade e modificação de parâmetros de célula. Neste grupo encontram-se o níquel, zinco, cobre, etc [33]. Dentre as opções de substituição, o manganês costuma ser uma escolha para muitos trabalhos devido a seu baixo custo e comportamento redox reversível, uma escolha importante para o contexto de armazenamento de energia estacionário. A seguir, será apresentado um aprofundamento sobre o PBA contendo manganês.

### 2.2.2 HEXACIANOFERRATO DE MANGANÊS

Dentre os análogos ao Azul da Prússia, aquele contendo manganês exhibe características interessantes para aplicação como material de eletrodo. O hexacianoferrato de manganês (MnHCF) exhibe altas capacidades específicas em

relação outros PBAs e potenciais redox em potenciais mais altos, com o par de oxidação/redução de 4,0/3,87 V vs. Li/Li<sup>+</sup> [34]. Contudo, a presença do manganês pode levar a ocorrência do efeito Jahn-Teller, uma estabilização do material para uma fase eletroquimicamente inativa, prejudicando sua ciclabilidade. Somado a isto, o MnHCF sofre alta variação volumétrica durante inserção/extração de íons (contração de 10% na distância equatorial Mn-N, enquanto as axiais Mn-N permanecem praticamente constantes) que também leva a perda de capacidade [32,35]. Algumas estratégias podem ser utilizadas para melhorar o desempenho eletroquímico do MnHCF, como: (i) redução do número de moléculas de água de coordenação na estrutura; (ii) substituição parcial do manganês por outros metais; (iii) formação de compósitos; (iv) alterações no eletrólito, entre outros métodos utilizados para qualquer material de eletrodo, conforme apresentado na **Figura 2.5** e serão discutidos a seguir.



**Figura 2.5-** Estratégias utilizadas para melhorar o desempenho eletroquímico de um eletrodo em dispositivos de armazenamento de energia [12].

Exemplificando a estratégia (i), para estudar o efeito de água de cristalização na estrutura do MnHCF em seu desempenho eletroquímico, Song *et al.*, (2015)

realizaram a secagem em estufa a vácuo para obter o  $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  anidro. Sob secagem a vácuo, o material se converteu de  $\text{Na}_{2-\delta}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  monoclinico hidratado para  $\text{Na}_{2-\delta}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  romboédrico desidratado. A redução no número de moléculas águas também alterou o perfil do potencial durante a carga/descarga do material. Quando hidratado, o MnHCF apresenta dois platôs redox durante a carga e descarga. Na forma anidra, os platôs se sobrepõem para formar um único em eletrólito orgânico de 1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  em DEC:EC. Em meia célula de sódio, o material desidratado apresentou capacidade específica de 150 mAh/g [36].

A substituição de metal (estratégia ii) também é uma forma muito utilizada para melhorar o desempenho eletroquímico de PBAs. Comumente, a substituição é feita com dois grupos de metais. O primeiro consiste em elementos eletroquimicamente inativos (dentro janela de estabilidade eletroquímica de eletrólitos utilizados com estes materiais), como Cu, Ni e Zn. Estes elementos são capazes de aumentar a condutividade elétrica e estabilidade estrutural do material, melhorando significativamente sua ciclabilidade e *rate capability*. No entanto, um sítio redox é perdido e a capacidade específica diminui. O segundo grupo de elementos contém elementos como Ti, V e Co. Este grupo apresenta processos redox e contribuem no aumento da capacidade específica teórica. Contudo, podem levar a uma piora de ciclabilidade e *rate capability*, visto que a presença destes elementos pode piorar a condutividade elétrica do material. Wessells *et al.*, (2011) demonstraram que  $\text{K}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_{0,71}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,72} \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$  apresentaram uma vida útil entre 5000-40 000 ciclos como hospedeiros de sódio e potássio, mas com uma capacidade específica limitada abaixo de 70 mAh/g [37,38].

A utilização de compósitos (estratégia iii) também é uma alternativa muito utilizada, principalmente para aumentar a condutividade elétrica do material ativo. Comumente, é feita com nanomateriais de carbono, como óxido de grafeno reduzido, nanotubos de carbono ou polímeros condutores. Tang *et al.*, (2013) produziram um compósito a partir de hexacianoferrato de ferro (FeHCF) e polipirrol (PPy). Além de reduzir reações secundárias no eletrodo, o compósito FeHCF@PPy melhorou a reversibilidade dos processos de oxidação e redução, pela diminuição do potencial entre o pico anódico e catódico e apresentou uma capacidade específica de 75 mAh/g

a uma densidade de 3 A/g, enquanto a ausência de PPy em FeHCF faz com que o material apresente apenas 10 mAh/g nas mesmas condições [39].

## 2.3 ELETRÓLITO

Como discutido anteriormente, baterias, supercapacitores ou supercapacitores híbridos são constituídos de dois eletrodos imersos em um eletrólito. Portanto, o eletrólito desempenha papel fundamental para o uso prolongado destes sistemas e com desempenho eletroquímico satisfatório. Portanto a próxima seção será dedicada a explicar os principais tipos de eletrólitos e suas características.

Além da escolha de materiais adequados para os eletrodos, a seleção do eletrólito desempenha um papel igualmente crucial no bom desempenho de um supercapacitor no contexto eletroquímico. Atualmente, existem três categorias de eletrólitos líquidos utilizados em dispositivos de armazenamento de energia: eletrólitos aquosos, eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos [40].

Os eletrólitos aquosos são caracterizados por serem de baixo custo, possuírem alta condutividade iônica e serem fáceis de manusear. No entanto, eles têm uma desvantagem importante: sua faixa de operação, ou seja, sua janela eletroquímica, é limitada, alcançando potenciais máximos em torno de 1,2V. Essa limitação na faixa de operação ocorre devido à decomposição da água nos eletrodos. Como resultado, as densidades de energia, que dependem tanto da capacidade específica dos eletrodos quanto da diferença de potencial entre os materiais dos eletrodos, tendem a ser baixas quando eletrólitos aquosos são usados [41]. Grande parte dos trabalhos presentes na literatura desenvolveram um SCH baseado em eletrólito aquoso. Na literatura científica foi reportado uma síntese de partículas ocas de CoHCF utilizando MnHCF como precursor e foi caracterizado em eletrólito de sulfato de sódio. O material apresentou capacitâncias específicas próximas de 300 F/g em 1 A/g e excelente *rate capability*. Para estes materiais, é também comum usar eletrólitos altamente concentrados, conhecidos como “water-in-salt”, para aumentar a janela de estabilidade eletroquímica da água, podendo chegar a 3,0 V em alguns casos, e também no uso de aditivos, para aumentar a estabilidade do eletrodo e evitar reações

de decomposição do eletrólito ou mesmo com intuito de reduzir a dissolução de material ativo ao eletrólito [42].

Outra opção para os eletrólitos são os orgânicos, comumente encontrados em muitas baterias de íon-lítio disponíveis no mercado, geralmente consistindo de um sal, como o hexafluorofosfato de lítio ( $\text{LiPF}_6$ ) dissolvido em uma mistura de carbonato de etileno e carbonato de dimetileno (EC:DMC). Esses eletrólitos são amplamente utilizados devido à sua estabilidade eletroquímica mais elevada, que se situa na faixa de 2,5 a 2,8V. Isso significa que eles são capazes de fornecer baterias e supercapacitores com excelente capacidade de armazenamento de energia. No entanto, é importante observar que eles apresentam algumas desvantagens significativas, como serem inflamáveis, o que pode resultar em situações de risco, além de serem tóxicos e terem impactos adversos no meio ambiente. [41-43]. Eletrólitos orgânicos são majoritariamente utilizados em baterias. Um estudo realizado por Tang *et al.*, (2020) avaliou o efeito de diferentes íons de intercalação ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) em MnHCF variando o eletrólito orgânico baseado em etil carbonato/dietil carbonato (EC:DEC). Foi constatado que o aumento da massa do íon, de  $\text{Li}^+$  para  $\text{K}^+$ , leva a uma redução na capacidade específica, de 123 mAh/g para 113 mAh/g a uma densidade de 20 mA/g e que o sódio desloca para menores potenciais os picos de oxidação e redução em relação ao lítio, enquanto que o potássio desloca os picos para potenciais maiores que do lítio [34].

Por outro lado, os líquidos iônicos são compostos com ponto de fusão abaixo de  $100^\circ\text{C}$ . Portanto, muitos são líquidos na temperatura ambiente (em torno de  $25^\circ\text{C}$ ). Eles são considerados eletrólitos promissores devido à sua baixa volatilidade e à natureza não inflamável, além de possuírem alta condutividade iônica e uma ampla faixa de estabilidade eletroquímica, que vai de 3,5 a 6,0V. No entanto, a alta viscosidade e o alto custo são as principais limitações associadas ao uso desse tipo de eletrólito [40,44]. É importante destacar que, para utilizá-los como eletrólitos em baterias de íons de lítio, é necessário adicionar um sal de lítio ao líquido iônico [44,45]. Junior *et al.* (2023) construíram um dispositivo híbrido baseado em  $\text{LiFePO}_4$  dopado com Mn em eletrólito de líquido iônico ( $\text{LiTFSI}$  (1 mol/L) / EMITFSI) e eletrodo negativo de carbono mesoporoso. O dispositivo apresentou 70,1 F/g de capacitância de célula

(25 mA/g) e uma densidade de energia 43,5 Wh/kg e potência de 398,8 W/kg, valores comparáveis a sistemas similares mesmo em eletrólitos aquosos ou orgânicos [45]. Para os PBAs, há poucos trabalhos na literatura em eletrólito de líquido iônico e nenhum em supercapacitor híbrido. Sun *et al.*, (2020) desenvolveram um eletrólito de líquido iônico com cloreto de  $\text{AlCl}_3/1$ -etil-3-metilimidazólio ([EMIm]Cl) tamponado com KCl e com a adição de dois importantes aditivos, o dicloreto de etilalumínio ( $\text{EtAlCl}_2$ ) e KFSI. O eletrólito apresentou condutividade iônica de aproximadamente 13,1 mS/cm permitindo a deposição/redução reversível do potássio em níquel por cerca de 200 ciclos. Os autores desenvolveram um PBA de  $\text{K}_{1,90}\text{Mn}_{0,92}\text{Co}_{0,08}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,96}@\text{rGO}$  para baterias de metal de potássio, proporcionando capacidade específica de aproximadamente 107 mAh/g a 25 mA/g, e uma densidade máxima de energia e potência de 381 Wh/kg e 1350 W/kg, respectivamente [46].

Até o momento, os materiais e eletrólitos mencionados apresentam potencial para serem utilizados na produção de supercapacitores, proporcionando notáveis densidades de energia e potência que superam os supercapacitores convencionais. Portanto, torna-se fundamental que esses sistemas alcancem viabilidade comercial por meio da redução de custos, aumento da eficiência e prolongamento da durabilidade das células. Os estudos realizados nessa área têm desempenhado um papel crucial ao impulsionar os supercapacitores em termos de capacitância, energia e economia, contribuindo assim para um processo mais eficaz de transição energética.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

$K_3Fe(CN)_6$  (Êxodo Científica  $\geq 99,5\%$ ),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (Dinâmica  $\geq 98\%$ ),  $C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$  (Synth  $\geq 99,5\%$ ),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Êxodo Científica  $\geq 96\%$ ),  $Pb(NO_3)_2$  (Êxodo Científica  $\geq 99\%$ ), nanotubos de carbono funcionalizados (TimesNano), PVDF (Sigma-Aldrich), Fibras de vidro (Whatman),  $LiPF_6$  (1 mol/L) em EC / DMC (1: 1 v/v) (Merck).

#### 3.2 SÍNTESE DE $MnHCF$ , $Zn_xMn_{1-x}HCF$ e $Pb_xMn_{1-x}HCF$ ( $x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ ) E SEUS COMPÓSITOS COM NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS:

O  $MnHCF$  foi sintetizado pelo método de co-precipitação. O método de precipitação, que abrange técnicas como precipitação direta, co-precipitação e precipitação assistida por ácido/fóton, destaca-se como o mais prevalente na literatura como método sintético de PB e PBAs [27]. A síntese é feita gotejando uma solução de 40,0 mL contendo 0,8 mmol de ferricianeto de potássio ( $K_3Fe(CN)_6$ ) em uma solução segunda solução contendo 40,0 mL de 0,8 mmol de cloreto de manganês ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ) e 2,0 mmol de citrato de potássio ( $C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$ ). O gotejamento foi feito em diferentes temperaturas ( $T = 25, 50$  e  $70^\circ C$ ). Após a mistura completa das soluções, o sistema é deixado em agitação por 10 min. Durante o gotejamento, há a precipitação de um sólido branco que é obtido por filtração a vácuo com água destilada e álcool e, posteriormente, aquecido a  $80^\circ C$  por 48 h.

A metodologia para a síntese de  $MnHCF$  substituído com zinco e chumbo foi a mesma, porém substituindo parcialmente o cloreto de manganês por nitrato de zinco ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e nitrato de chumbo ( $Pb(NO_3)_2$ ), respectivamente, com uma quantidade estequiométrica de Zn:Mn (0,05:0,95; 0,10:0,90; 0,25:0,75; 0,50:0,50) e de Pb:Mn (0,05:0,95; 0,10:0,90; 0,25:0,75; 0,50:0,50).

A preparação do compósito foi baseada na metodologia descrita por Zhang *et al.*, (2020) [47]. Foi utilizado como nanomaterial de carbono o nanotubo de carbono funcionalizado com grupos oxigenados comercial. Primeiramente, 20,0 mL de uma solução de 0,8 mmol de cloreto de manganês e 2,0 mmol de citrato de potássio foi adicionada em uma suspensão 20,0 mL de nanotubo de carbono, de 1,0 mg/mL, preparada em ultrassom por 30 min. Em seguida, é gotejada 40,0 mL da solução de 0,08 mmol de ferricianeto de potássio a 50°C conforme descrito anteriormente. O material é filtrado com água e etanol e seco as 80°C por 48 h em estufa comum. O mesmo procedimento foi realizado para preparar compósitos com os materiais  $Zn_{0,10}Mn_{0,90}HCF$  e  $Pb_{0,5}Mn_{0,5}HCF$ .

### **3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS**

Para realizar a caracterização estrutural, os padrões de difração de raios X em pó (DRX) foram coletados em um difratômetro (Bruker, discover D8) do departamento de química da Universidade Federal de Viçosa (UFV) utilizando um tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a taxa de varredura de 1,00 °/ min.

Para realizar a caracterização estrutural, os espectros de infravermelho (FTIR) dos materiais foram adquiridos na janela de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  em pastilha de KBr em espectrofotômetro Nicolet 380 da Thermo Scientific do CEFET-MG.

A morfologia e a composição química das amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em instrumento QUANTA-FEG 3D FEI. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

Para os materiais já preparados, a análise térmica TGA foi realizada em equipamento TA Instruments, modelo TGA Q5000-IR do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio de 25 a 800 °C.

### 3.4 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS E SUPERCAPACITORES

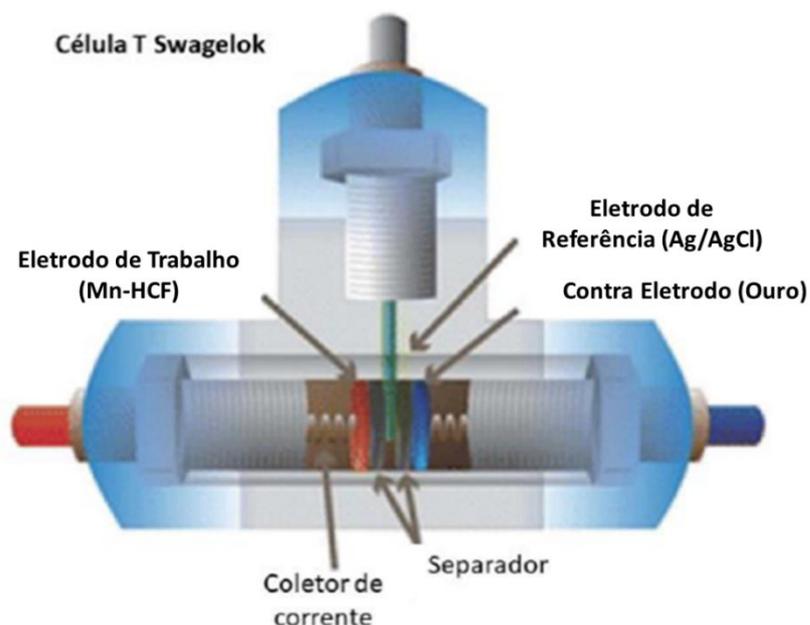
#### 3.4.1 PREPARO DOS ELETRODOS

Para preparar o eletrodo positivo, o material ativo de MnHCF, Zn-MnHCF e Pb-MnHCF foi misturado com *carbon black* e fluoreto de polivinilideno (PVDF) com uma proporção, m/m, de 85:10:5 em 1-metil-2-pirrolidona (NMP). A pasta resultante foi espalhada sobre um disco de ouro e seca a 80°C por 3 h. A quantidade de material ativo colocada nos discos variou entre 2,5 e 3,5 mg.

O preparo do eletrodo de carvão ativado foi feito através da mistura de carvão ativado e teflon, com uma proporção de 90:10 (m/m). Após a maceração dos dois materiais, a mistura é prensada com 10 t até formar uma pastilha.

#### 3.4.2 CONSTRUÇÃO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram caracterizadas em célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho consiste no material a ser estudado e seu preparo foi descrito no item anterior. Ouro e prata/cloreto de prata - 3,5 mol/L foram utilizados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Nas medidas feitas com compósitos, o contra eletrodo de ouro foi substituído por um eletrodo de grafite. Fibras de vidro foram utilizadas como separadores. Foram empregados diferentes eletrólitos para a caracterização: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, LiClO<sub>4</sub> 1M, NaClO<sub>4</sub> 1M e (NaClO<sub>4</sub> 1M + 0,1M MnCl<sub>2</sub>). As células foram montadas em uma célula Swagelok “Tipo T”, presente no esquema da **Figura 3.1**.



**Figura 3.1** – Esquema da montagem da célula de três eletrodos para eletrólitos aquosos.

As propriedades dos eletrodos feitas em meia célula de lítio foram obtidas utilizando folha de lítio metálico no contra eletrodo e também como eletrodo de referência e folha de polipropileno como separador. Portanto, nestas células não é utilizado o eletrodo de Ag/AgCl. O eletrólito empregado foi uma solução de  $\text{LiPF}_6$  (1 mol/L) dissolvido em carbonato de etileno / carbonato de dimetileno (EC / DMC; 1: 1 v/v). A célula foi montada em células Swagelok "tipo T" em *dry-box* com argônio. Os coletores de corrente do eletrodo de trabalho e contra eletrodo foram alumínio e cobre, respectivamente.

A caracterização do supercapacitor híbrido foi realizada na configuração de 2-3 eletrodos. Nesta montagem, o eletrodo de trabalho foi preparado conforme descrito anteriormente e o contra eletrodo consiste em uma pastilha de carvão ativado.

### 3.4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

#### 3.4.3.1 MÉTODO DE 4 PONTAS

As medidas de resistência elétrica dos eletrodos foram realizadas pelo método quatro pontas utilizando uma fonte de alta corrente Keithley 238 acoplada a um sistema de 4 pontas (Jandel Engineering), ambos pertencentes ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes/DQ/UFMG. As medidas foram realizadas nas pastilhas compostas pelos materiais sintetizados.

A obtenção dos valores de potencial, com a aplicação de uma corrente, foi feita em três regiões diferentes da pastilha. Em seguida, é feita uma regressão linear para obtenção da resistência. Com o valor de resistência, utilizamos a **Equação 2** para determinar a condutividade [81]:

$$\rho = \frac{\pi}{Ln2} \times t(cm) \times R(\Omega) \times 0,955 \quad \text{(Equação 2)}$$

em que t corresponde a espessura da pastilha e R a resistência obtida.

### 3.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA, CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Todos os testes eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente em um potenciostato/galvanostato multicanal BioLogic VMP3 com módulo de impedância. Para o estudo, foram feitas as técnicas de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica. A seguir as técnicas serão discutidas resumidamente para um melhor entendimento das análises.

#### 3.5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica (VC) emerge como uma das abordagens mais tradicionais para a caracterização eletroquímica, sendo reconhecida como uma das técnicas mais importantes para a caracterização e análise de espécies eletroativas. A técnica permite, entre outros, a investigação de processos de oxidação e redução nos materiais durante a ciclagem das células.

Nesse método, um potenciostato realiza uma variação linear de potencial elétrico ao longo do tempo, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, enquanto registra a resposta do eletrodo em forma de corrente elétrica. Na voltametria cíclica, esse processo envolve uma varredura positiva (expressa em mV/s), seguida por uma varredura negativa, completando um ciclo [48].

A caracterização dos materiais sintetizados por voltametria cíclica foi feita a uma varredura de potencial de -0,2 a 1,0 ou 0,9V vs. Ag/AgCl (3,5M) em velocidades de varredura de 1, 5, 10, 20 e 50 mV/S em eletrólito aquoso. Em meia célula de lítio, mudou-se apenas a janela, que passa a ser de 2,25 a 4,25 V vs. Li<sup>+</sup>/Li.

### **3.5.2 CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA**

A melhor forma de caracterizar o desempenho de um dispositivo é o estudo do perfil da evolução do potencial do eletrodo durante a carga e descarga galvanostática (C/D). São experimentos baseados na aplicação de uma corrente externa constante em uma célula eletroquímica enquanto se obtém simultaneamente a resposta da voltagem ou do potencial do eletrodo de trabalho em relação a uma referência [49]. O eixo x corresponde ao tempo, porém, para materiais de baterias, o mais comum é transformá-lo em um eixo de capacidade específica (mAh/g), obtido multiplicando o tempo (h) pela densidade de corrente (mA/g). Durante a carga é aplicada uma corrente positiva, e o eletrodo apresenta um aumento no potencial até atingir um limite pré-estabelecido. Quando materiais tipo bateria são empregados, neste processo, o material é oxidado e há a ocorrência de platôs associados à mudança de fase na estrutura. O ponto em que o potencial é máximo indica a capacidade de carga do material. Durante a descarga, o processo inverso ocorre, e o ponto mínimo indica a capacidade de descarga do material.

As medidas de C/D foram realizadas em 7 densidades de corrente, de 5,00; 2,00; 1,00; 0,50, 0,25, 0,10, 0,05 A/g, com 5 ciclos para cada densidade. Todos os valores apresentados no trabalho por esta técnica são referentes ao quinto ciclo de carga e descarga.

Para alguns materiais e na célula completa também foi realizado um teste de ciclagem a uma densidade de corrente de 1,00 A/g por um total de 100 ou 1000 ciclos.

Os dados obtidos permitiram o cálculo da capacitância específica, de célula ( $C_{cell}$ ), com  $V$  se referindo ao potencial de célula e  $m$  à soma das massas de materiais ativos do eletrodo positivo e negativo e a capacitância dos eletrodos ( $C_+$  e  $C_-$ ) em que  $V$  passa a ser o potencial dos eletrodos e  $m$  a massa de material ativo (**Equação 3**). Também podem ser calculados por carga e descarga galvanostática a densidade de energia ( $E$ ) (**Equação 4**), densidade de potência ( $P$ ) (**Equação 5**), eficiência energética ( $EE$ ) (**Equação 6**), eficiência coulômbica ( $\varepsilon$ ) (**Equação 7**) e a resistência em série equivalente ( $RSE$ ) (**Equação 8**).

$$C_{célula/+/-} = \frac{2I(\int Vdt)_{descarga}}{mV_{descarga}^2} \quad \text{(Equação 3)}$$

$$E = \frac{I(\int Vdt)_{descarga}}{(m_+ + m_-)} \quad \text{(Equação 4)}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t_{descarga}} \quad \text{(Equação 5)}$$

$$EE = \frac{(\int Vdt)_{descarga}}{(\int Vdt)_{carga}} \times 100 \quad \text{(Equação 6)}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{descarga}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad \text{(Equação 7)}$$

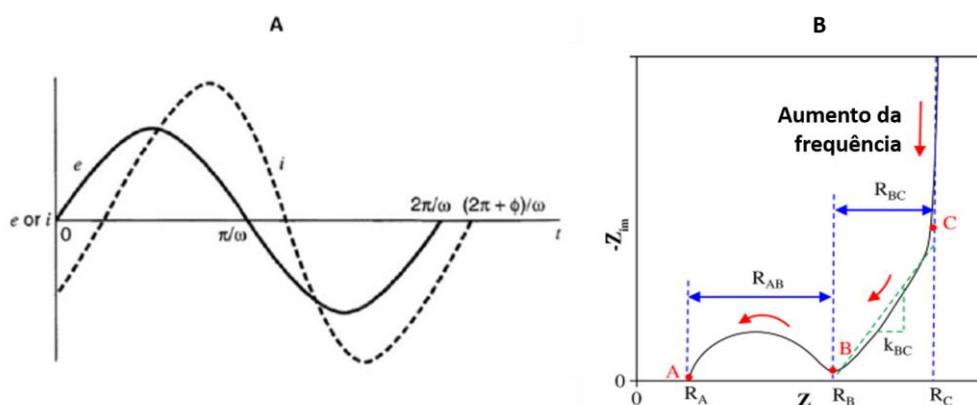
$$RSE = \frac{V_{max,carga} - V_{descarga}}{I} \quad \text{(Equação 8)}$$

em que  $I$  corresponde à corrente aplicada,  $V$  ao potencial de célula (para  $C_{célula}$ ) ou potencial dos eletrodos (para  $C_+$  e  $C_-$ ),  $m$  refere-se a massa de material ativo dos dois eletrodos ou de cada um separadamente,  $t$  corresponde ao tempo de carga ou descarga,  $V_{max,carga}$  ao potencial máximo atingido pela célula e  $V_{descarga}$  ao potencial inicial de descarga, descontada a queda ôhmica.

As curvas de carga e descarga obtidas em função da capacidade específica dos materiais sintetizados obtidos por C/D é calculada transformando o eixo do tempo (eixo x) em mAh/g, isto é, multiplicando os valores do eixo por “A/3600”, em que “A” representa a densidade específica de corrente utilizada, em mA/g. O último valor da curva no eixo x, portanto, corresponde a capacidade específica do material.

### 3.5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica em que há a aplicação de um potencial senoidal sobre uma amostra, que fornecerá uma resposta em corrente também senoidal com a resposta harmônica, conforme apresentado na **Figura 3.2A**. Contudo, a resposta senoidal de corrente frequentemente não estará em fase com a do potencial, sendo separados por um ângulo de fase,  $\phi$ , que é determinado pela natureza da amostra. A **Figura 3.2B** mostra umas das formas de apresentar os resultados, um diagrama de Nyquist, em que a impedância  $Z$ , por ser complexa, é representada em função de um vetor quantidade, que possui um componente imaginário ( $Z_{im}$ ) e um componente real ( $Z_{Re}$ ) [49,50]. Nesse exemplo da **Figura 3.2B**, tem-se o diagrama de Impedância típico para um capacitor de dupla camada elétrica [c].



**Figura 3.2-** (A) Potencial ou corrente em função do tempo em uma espectroscopia de impedância eletroquímica. (B) Desenho esquemático de um diagrama de Impedância típico para um

capacitor de dupla camada elétrica [50]. Regiões de controle de transferência de massa e cinética são encontradas em baixas e altas frequências, respectivamente [49,50].

Os resultados podem ser simulados usando modelos de circuitos equivalentes pelos quais valores de resistências, capacitâncias e outros elementos de circuito podem ser obtidos e que podem ser associados a processos que ocorrem nas células. Na **Figura 3.2B** pode-se observar um exemplo de resposta para um capacitor de dupla camada elétrica que em altas frequências (baixos valores de  $Z_{Re}$ ), a relação entre as impedâncias gera um semicírculo, com predominância da natureza resistiva do sistema. O início do semicírculo representa a resistência iônica do eletrólito, a resistência intrínseca do material ativo e resistência de contato entre material ativo e coletor de corrente, enquanto que o ponto em que o semicírculo termina corresponde à resistência interna do eletrodo. O diâmetro do semicírculo corresponde a resistência em série equivalente, RSE. A região linear com uma inclinação de aproximadamente  $45^\circ$  em frequência intermediária representa a combinação dos comportamentos resistivo e capacitivo dos íons penetrando nos poros do eletrodo, ou seja, é característica de processos controlados por difusão no eletrodo. A terceira região (linha reta na região de baixa frequência) representa a predominância do comportamento capacitivo proveniente da formação de cargas iônicas e eletrônicas do sistema de dupla camada elétrica nas superfícies dos microporos. [79,80].

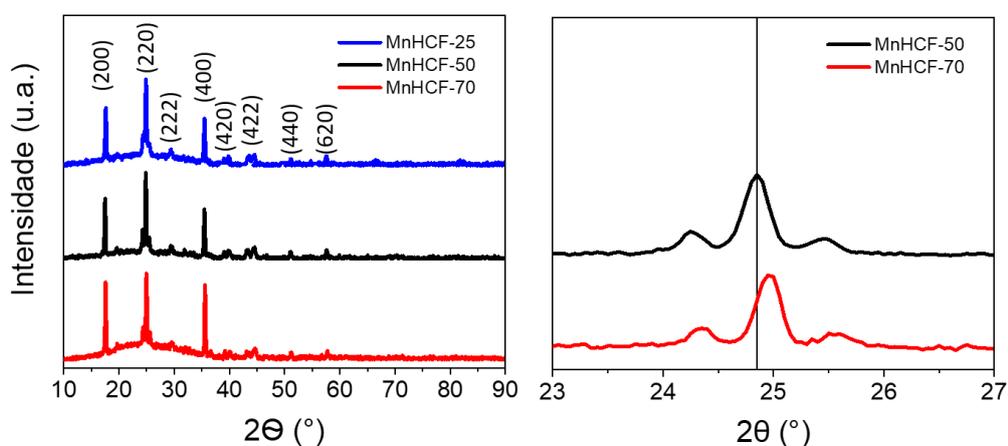
A EIE foi realizada para avaliação de alguns dos materiais sintetizados, em que se aplicou uma amplitude de corrente alternada  $\pm 5$  mV, na faixa de frequência de 200 kHz – 0,01 Hz no potencial de circuito aberto (OCP).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO MNHCF

As amostras de MnHCF foram obtidas em três temperaturas de síntese diferentes: 25, 50 e 70°C, afim de analisar o efeito da temperatura na estrutura e no desempenho eletroquímico dos materiais. Os materiais obtidos nestas temperaturas receberam os nomes de MnHCF-25, MnHCF-50 e MnHCF-70. A secagem foi feita em estufa comum, por 48 h a 80°C.

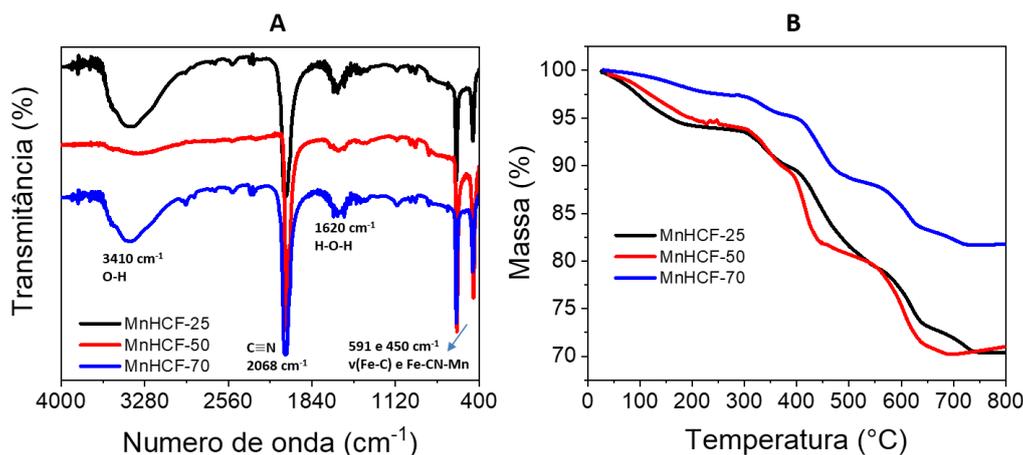
A **Figura 4.1** traz os difratogramas das amostras sintetizadas nas diferentes temperaturas de síntese.



**Figura 4.1** - Difratogramas das amostras MnHCF-25, MnHCF-50 e MnHCF-70.

As amostras de MnHCF cristalizaram no sistema cúbico, de grupo espacial *Fm3m* [51]. É possível notar um deslocamento dos picos para ângulos maiores, em específico entre os materiais MnHCF-50 e MnHCF-70, como exemplo o plano (220). Este deslocamento está relacionado a uma contração do volume da célula unitária. A contração deve-se, como será discutido a seguir, a uma redução elevada da concentração de água quando a temperatura de síntese aumenta de 50 para 70 °C.

Para uma melhor compreensão do efeito da temperatura de síntese nos materiais, a **Figura 4.2A** traz informações obtidas por espectroscopia no infravermelho na região entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ .



**Figura 4.2** - (A) espectroscopia de infravermelho das amostras sintetizadas; (B) Análise termogravimétrica em gás nitrogênio até 800 °C.

A espectroscopia no infravermelho fornece informações sobre a estrutura do MnHCF e permite a análise das ligações químicas presentes, identificando modos vibracionais específicos que contribuem para a compreensão detalhada da composição molecular e da conformação do material. As bandas de absorção referentes ao material MnHCF aparecem em todos os materiais. A banda a 3410  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H e a banda a 1620  $\text{cm}^{-1}$  à deformação angular da ligação H-O-H combinada com átomos de manganês. A 591  $\text{cm}^{-1}$  e 450  $\text{cm}^{-1}$  são designadas as vibrações  $\nu(\text{Fe-C})$  e  $\nu(\text{Fe-CN-Mn})$ . A absorção a 2068  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , que por sua vez está ligado a íons de  $\text{Fe}^{2+}$  [52]. Em MnHCF-50, a absorção das bandas de  $\text{C}\equiv\text{N}$ , Fe-C e Fe-CN-Mn foram as mais intensas registradas entre todos os materiais.

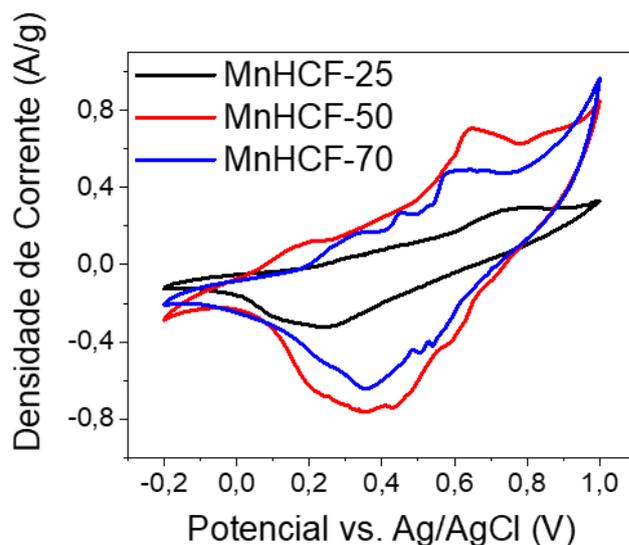
As análises termogravimétricas (TG) dos materiais estão presentes na **Figura 4.2B** e podem ser divididos em duas etapas principais, presentes em todos os

materiais. O primeiro evento de perda de massa, até aproximadamente 200 °C, corresponde a perda de moléculas de água (adsorvidas, intersticiais e coordenação) do material. Com o aumento da temperatura, os eventos seguintes de perda de massa, entre 300-700°C, são atribuídos à decomposição da estrutura de NC e à libertação de unidades de cianeto [53]. A segunda fase de decomposição se desdobrou em mais três etapas para todos os materiais, com exceção do MnHCF-50, no qual as três etapas tornaram-se menos discerníveis entre si. É possível notar que o aumento da temperatura de síntese levou a uma redução da quantidade de água nos materiais. Aqueles materiais sintetizados nas temperaturas de 25 e 50°C apresentaram um teor de 6,0 e 5,6%, respectivamente, mostrando uma pequena redução de 0,4%. Contudo, o contínuo aumento da temperatura de síntese para 70°C diminuiu o conteúdo de água para 2,3%. O resíduo final das amostras MnHCF-25 e MnHCF-50 foram iguais, enquanto a amostra MnHCF-70 foi a menor, indicando que a decomposição do material foi menos intensa com a síntese feita nesta temperatura. A quantidade de resíduo obtido dos materiais e comportamento das curvas também foram vistos em outros trabalhos com MnHCF [54,55].

Desta forma, a seguir, será avaliado se a temperatura de síntese e a quantidade de moléculas de água na estrutura influenciaram no desempenho eletroquímico de MnHCF.

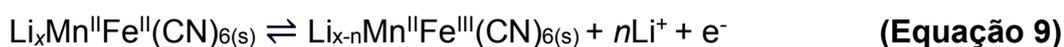
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MNHCF

Inicialmente, a voltametria cíclica foi utilizada para estudar os processos redox do material, no intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V vs. Ag/AgCl (3,5 mol/L). A **Figura 4.3** mostra os voltamogramas de cada material na velocidade de varredura de 10 mV/s em eletrólito de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L.



**Figura 4.3** - Voltametria cíclica a 10 mV/s de MnHCF-25, MnHCF-50 e MnHCF-70.

Os voltamogramas da **Figura 4.3** mostram para os três materiais um par de picos relacionados aos processos de oxidação/redução do ferro ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) na estrutura do material, acompanhados da extração/inserção de íons lítio, apresentada na **Equação 9** [47].

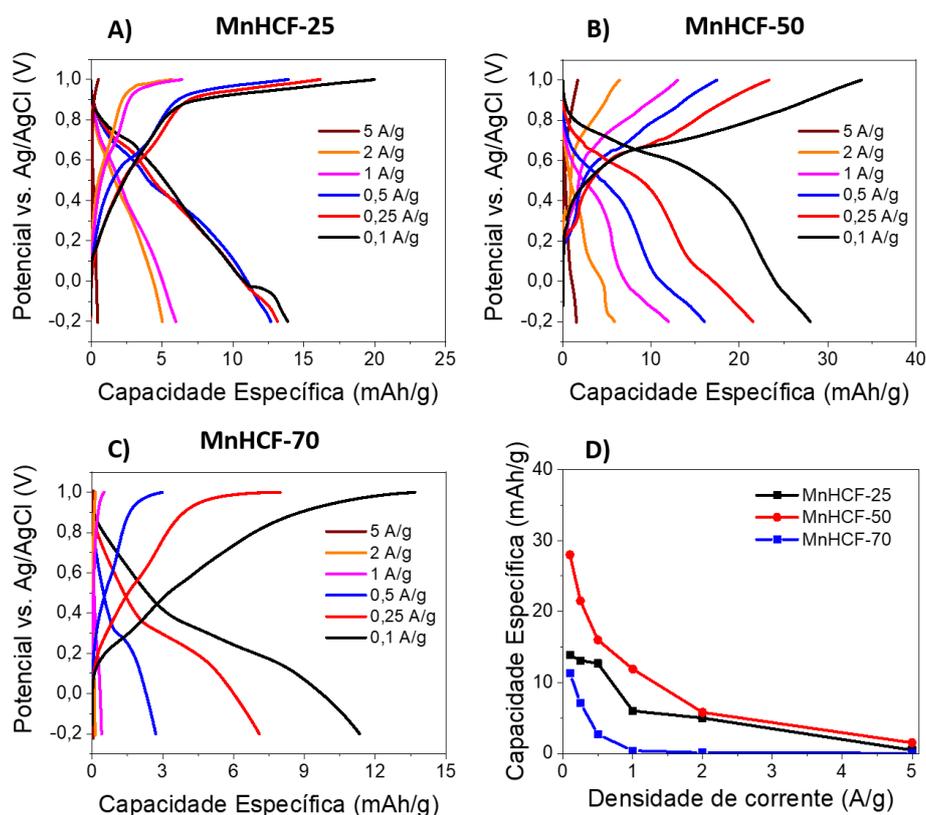


A diferença de potencial entre os picos catódicos e anódicos ( $\Delta E$ ) é uma informação importante para caracterizar o material, visto que altos valores de  $\Delta E$  estão associados a uma baixa reversibilidade entre os processos eletroquímicos do processo redox estudado [48]. O MnHCF-25 apresentou um par de picos de baixa intensidade (0,77V/0,22V) e um valor de  $\Delta E$  de aproximadamente 550 mV. O aumento da temperatura de síntese para 50 °C gerou um voltamograma com um par de picos, com intensidade maior do que aquela observada para o material sintetizado a 25°C e  $\Delta E$  de 290 mV (0,64V/0,35V). Essa diminuição nos valores de  $\Delta E$  sugere que o aumento de temperatura para 50°C pode melhorar o desempenho eletroquímico do material. Além disso, nota-se um aumento na densidade de corrente do MnHCF-50 em relação ao MnHCF-25. Esses dois fatores podem estar associados à redução do

número de moléculas de água na estrutura e, conseqüentemente, do número de vacâncias de  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , que possibilitam um aumento da capacidade específica devido a maior quantidade de ferro na estrutura, conseqüentemente aumentando a capacidade de armazenar íons de lítio [56].

Por fim, o aumento da temperatura de síntese para  $70^\circ\text{C}$  reduziu os valores de densidade de corrente obtidos em relação a síntese de  $50^\circ\text{C}$ . O MnHCF-70 apresentou um par de picos próximos a  $0,5\text{V}$  com  $\Delta E$  de  $260\text{ mV}$  ( $0,60\text{V}/0,34\text{V}$ ). Contudo, percebe-se a presença de picos menores, próximos ao principal, sugerindo que o processo de oxidação/redução, juntamente com a extração/inserção de lítio, pode ter ocorrido em duas etapas. Apesar de apresentar menor quantidade de água em sua estrutura, o MnHCF-70 não apresentou altas densidades de corrente em seu voltamograma e análises posteriores serão usadas para investigar os valores de capacidade específica de cada um dos materiais.

Em seguida, os materiais foram submetidos a C/D galvanostática para determinar os valores de capacidade específica. Para a caracterização, foram utilizadas seis diferentes densidades de corrente, de  $5,0$  a  $0,1\text{ A/g}$ . As curvas obtidas estão apresentadas na **Figura 4.4**.

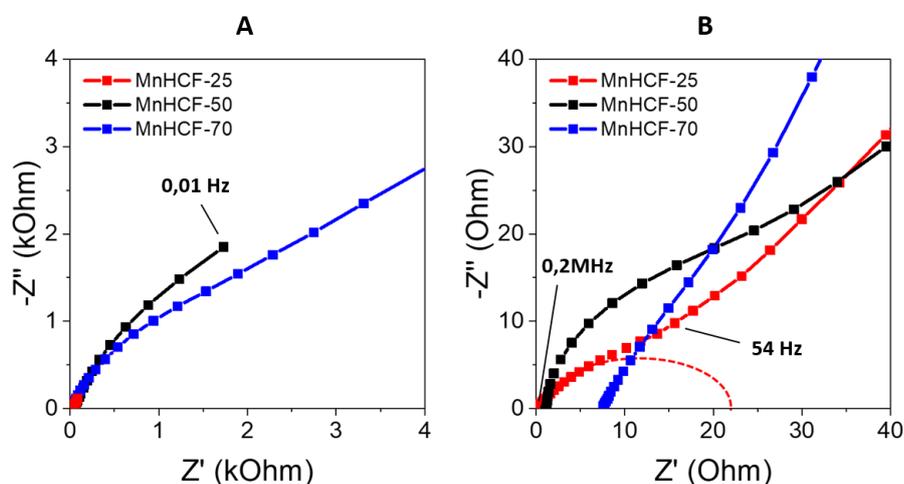


**Figura 4.4** - Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente para (A) MnHCF-25 (B) MnHCF-50 (C) MnHCF-70; (D) Curva de capacidade específica em função da densidade de corrente para os materiais sintetizados

As curvas de C/D mostram, para todos os materiais, platôs pouco acentuados indicando a presença de processos faradaicos para os materiais sintetizados. Contudo, assim como visto nos picos de baixa intensidade dos voltamogramas, os platôs referentes a oxidação (extração de  $\text{Li}^+$ ) e redução (inserção de  $\text{Li}^+$ ) foram pouco acentuados, indicando um material com baixa condutividade eletrônica (com os processos de oxidação/redução associado a difusão de íons em estado sólido ocorrendo em tempos diferentes) resultando no alto  $\Delta E$  observado nos voltamogramas, que reflete na baixa capacidade específica, principalmente em altas densidades em que este fenômeno é mais acentuado. Um problema observado durante a realização dos experimentos foi a degradação do eletrólito em potenciais próximos a 1,0V, que prejudica o desempenho do eletrodo, principalmente em baixas densidades de correntes, onde a degradação ocorre de forma mais intensa.

Dos materiais sintetizados nas temperaturas de 25, 50 e 70°C, foram obtidos os valores de capacidade específica 13,9, 28,0 e 11,3 mAh/g, respectivamente, na densidade de corrente de 0,1 A/g. O MnHCF-50 apresentou o maior valor de capacidade específica, resultado concordante com a voltametria cíclica, que apresentou a maior densidade de corrente no pico catódico e anódico e o segundo menor  $\Delta E$ . Portanto, vê-se que o aumento de temperatura até 50°C favorece o ganho de capacidade específica, porém o contínuo aumento até 70°C leva a uma piora drástica do desempenho eletroquímico. Além dos maiores valores de capacidade, o MnHCF-50 também apresentou a melhor *rate capability*, de 5,4%, como indica a **Figura 4.4D**.

Para auxiliar a caracterização, foi realizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em todos os materiais sintetizados. A EIE foi feita no potencial de circuito aberto (OCP) e os diagramas de Nyquist estão presentes na **Figura 4.5**.



**Figura 4.5** - Diagramas de Nyquist de MnHCF-25, MnHCF-50 e MnHCF-70 em (A) baixas frequências (B) altas frequências.

Os espectros apresentaram um perfil similar. O primeiro ponto, em altas frequências no diagrama de Nyquist, corresponde a resistência em série equivalente,  $R_{\Omega}$ , que engloba a resistência do eletrólito [49]. Os valores de  $R_{\Omega}$  foram em ordem

crescente: MnHCF-25 ( $0,26\Omega$ ) < MnHCF-50 ( $1,15\Omega$ ) < MnHCF-70 ( $7,55\Omega$ ). Por outro lado, com a diminuição da frequência observa-se um semicírculo, em que seu diâmetro está associado à resistência a transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na interface eletrodo/eletrólito [49]. A ordem crescente da  $R_{ct}$  para os materiais foi de MnHCF-25 ( $21,8\Omega$ ) < MnHCF-50 ( $62,4\Omega$ ) < MnHCF-70 ( $2,9\text{ k}\Omega$ ). Percebe-se que a baixa  $R_{ct}$  influenciou positivamente no desempenho de MnHCF-25 e MnHCF-50. O material MnHCF-70, que apresentou o menor valor de  $\Delta E$  em seu voltamograma e menor concentração de água (**Figura 4.2**), exibiu o maior valor de  $R_{ct}$  (**Figura 4.5A**), em concordância com os baixos valores de capacidade específica. O aumento na resistência a transferência de carga e redução na capacidade específica para MnHCF-70 deve-se, possivelmente, à contração do volume da célula unitária, em que os processos como a difusão de lítio no cristal foram dificultados. Portanto, pressupõe-se que a redução do número de água favorece o desempenho eletroquímico do material desde que sua  $R_{ct}$  permaneça baixa.

Após a análise inicial, identificaram-se alguns desafios a serem superados. O primeiro obstáculo é que, em potenciais próximos a 1V, a degradação do eletrólito ocorre de maneira significativa em baixas densidades de corrente, resultando na liberação de gases devido à decomposição da água. Esse fenômeno prejudica o desempenho da célula, pois há um consumo de elétrons em processos irreversíveis, impactando negativamente nos resultados eletroquímicos, além, é claro de contribuir para a decomposição do material ativo [57]. Para mitigar a decomposição da água, os testes de VC e C/D passaram a ser conduzidos em uma faixa de -0,2 a 0,9V vs. Ag/AgCl. A 0,9V, a produção de gases não é mais observada em baixas densidades. Outro desafio encontrado refere-se aos resultados obtidos, os quais apresentaram valores significativamente inferiores aos da literatura, que ficam na ordem de 60-80 mAh/g [33]. Isto porque apenas o par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  é ativo na janela de estabilidade da água, implicando que apenas 4 dos 8 sítios disponíveis para inserção de  $\text{Li}^+$  contribuem para a capacidade total [33]. Desta forma, a capacidade específica do material deve ter valor máximo de aproximadamente 95,4 mAh/g, que corresponde à metade da capacidade específica teórica [58]. Ou seja, o MnHCF-50, apesar de apresentar os maiores valores de capacidade específica em relação aos outros

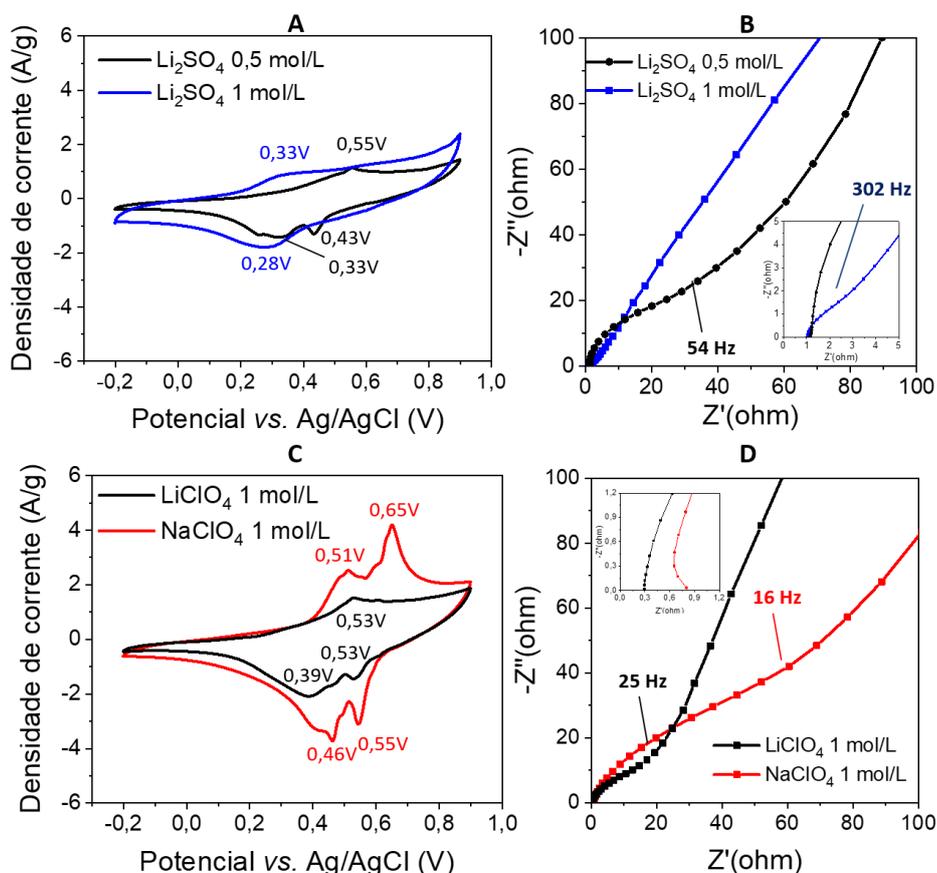
materiais sintetizados, 28 mAh/g (a 0,1A/g), possui apenas 29,4% da capacidade teórica.

Portanto, na seção seguinte, será abordada a efeito de diferentes eletrólitos no desempenho eletroquímico do MnHCF-50.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA EM DIFERENTES ELETRÓLITOS

Na seção anterior foi determinado que o material com melhor desempenho eletroquímico, em relação a capacidade específica, foi o MnHCF-50. Daqui em diante, este material será chamado apenas de MnHCF.

Apesar de ser o melhor material entre os sintetizados, o MnHCF ainda apresenta baixos valores de capacidade específica em relação a capacidade específica teórica. Para lidar com este problema, o desempenho eletroquímico foi avaliado em diferentes eletrólitos. Primeiramente a concentração de sulfato de lítio foi aumentada para 1 mol/L. Em seguida, outros eletrólitos foram avaliados, como o  $\text{LiClO}_4$  (1 mol/L) e o  $\text{NaClO}_4$  (1 mol/L). O uso de percloratos é justificado devido a sua capacidade de aumentar a estabilidade cíclica de PBAs em eletrólitos aquosos em relação a sulfatos, além de sua alta estabilidade eletroquímica, que pode chegar a 1.9V [57,59]. Por outro lado, o sódio é o íon “móvel” de inserção mais utilizado em PBAs. Isto se deve ao diâmetro dos sítios intersticiais que o sódio pode ocupar, de 4,6 Å (e canais de difusão espaçosos na direção <100> de 3,2 Å), proporcionando coeficientes de difusão da ordem de  $10^{-9} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  [60]. A **Figura 4.6A,B** compara os voltamogramas de cada eletrólito a 50 mV/s e seus efeitos na  $R_\Omega$  e na  $R_{ct}$  do eletrodo.



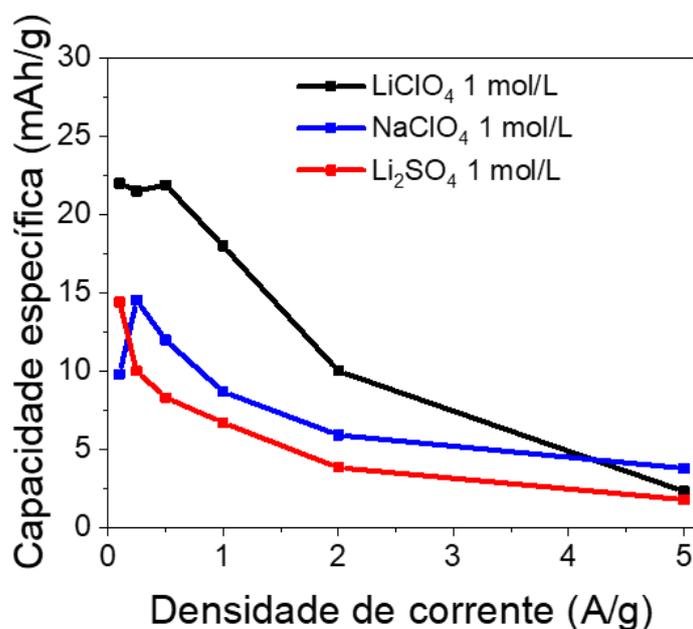
**Figura 4.6** - Comparação entre diferentes concentrações de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  por (A) voltametria cíclica a 50 mV/s (B) diagrama de Nyquist de MnHCF no eletrólito de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0,5 e 1M; comparação entre eletrólitos de  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{NaClO}_4$  por (C) Voltametria cíclica a 50 mV/s e (D) Diagrama de Nyquist de MnHCF nos eletrólitos de  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{NaClO}_4$  a 1M.

As **Figuras 4.6A,B** mostram o efeito do aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  de 0,5 para 1 mol/L em MnHCF. O primeiro fator é o aumento da área do voltamograma com o aumento da concentração de eletrólito, **Figura 4.6A**, que sugere um aumento na capacidade do material. Houve também um deslocamento do par de picos para próximo de 0,3 V. O diagrama de Nyquist, presente na **Figura 4.6B** mostra que o aumento da concentração reduz significativamente a  $R_{ct}$  (de 55,4 para 3,0  $\Omega$ ). Desta forma, o aumento da concentração para 1 mol/L demonstra ser um caminho eficaz para melhorar o desempenho eletroquímico de MnHCF.

Deste modo, foi estudado em seguida os eletrólitos de  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{NaClO}_4$  na concentração de 1 mol/L. A substituição do eletrólito está presente nos voltamogramas na **Figura 4.6C**. Percebe-se um comportamento para  $\text{LiClO}_4$  similar ao de sulfato de lítio na concentração 0,5 mol/L, porém com um aumento da densidade de corrente dos picos catódicos e anódicos e uma redução do  $\Delta E$ , de 250 para 140 mV. Isto pode indicar um aumento na capacidade do material de armazenar carga com eletrólito de perclorato. Em seguida, o ânion perclorato é mantido, porém o íon lítio é substituído por íon sódio. O voltamograma mostra um perfil bem diferente em relação aos eletrólitos de lítio. A oxidação do ferro passa por duas etapas, representada pela presença de dois pares de picos, com densidades de corrente muito maiores que em eletrólito de lítio. De acordo com a literatura, a presença de dois pares de picos nas curvas de voltametria cíclica é atribuída a um maior comportamento pseudocapacitivo, causado pelo alto raio iônico de sódio [61]. Há também a explicação de que o processo redox reversível de  $\text{K}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , livre de potássio e contendo potássio, na presença de íon sódio, provoca o aparecimento de dois pares de picos [57]. O diagrama de Nyquist da **Figura 4.6D** mostra que há uma redução da  $R_\Omega$  dos eletrólitos de perclorato em relação ao de sulfato (0,29  $\Omega$  para  $\text{LiClO}_4$  e 0,80  $\Omega$  para  $\text{NaClO}_4$ ), no entanto há um aumento da  $R_{ct}$  em relação ao de sulfato de lítio na mesma concentração (34,7  $\Omega$  para  $\text{LiClO}_4$  e 132,9  $\Omega$  para  $\text{NaClO}_4$ ), com o  $\text{NaClO}_4$  apresentando maior valor.

O aumento da resistência à transferência de carga pode ser explicado por um estudo realizado por Lamprecht *et al.* (2022). Ao estudar a dissolução de  $\text{Ni}^{2+}$  em NiHCF em meio aquoso de sulfato de sódio, constataram que o ânion sulfato adsorve na superfície do material durante a oxidação e promove a deinscrição de  $\text{Na}^+$ . Contudo, alguns dos ânions adsorvidos formam complexos metaestáveis, preferencialmente nos sítios de  $\text{Ni}^{2+}$ . Durante a redução e inserção de  $\text{Na}^+$  no cristal, a ligação distorcida  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{-Ni}(\text{SO}_4^{2-})$  se rompe e leva a dissolução de  $\text{Ni}^{2+}$  para o eletrólito [57]. Portanto, o sulfato é capaz de deinscrever o íon móvel de forma mais eficiente que o perclorato, reduzindo a resistência à transferência de carga. Por outro lado, este mesmo processo leva a uma piora no desempenho cíclico do sulfato em relação a perclorato, por aumentar a taxa de dissolução do íon metálico.

A **Figura 4.7** traz informações importantes dos valores de capacidade específica em função da densidade de corrente em diferentes eletrólitos a 1 mol/L, que mostrou ser uma condição favorável para operar o eletrodo.

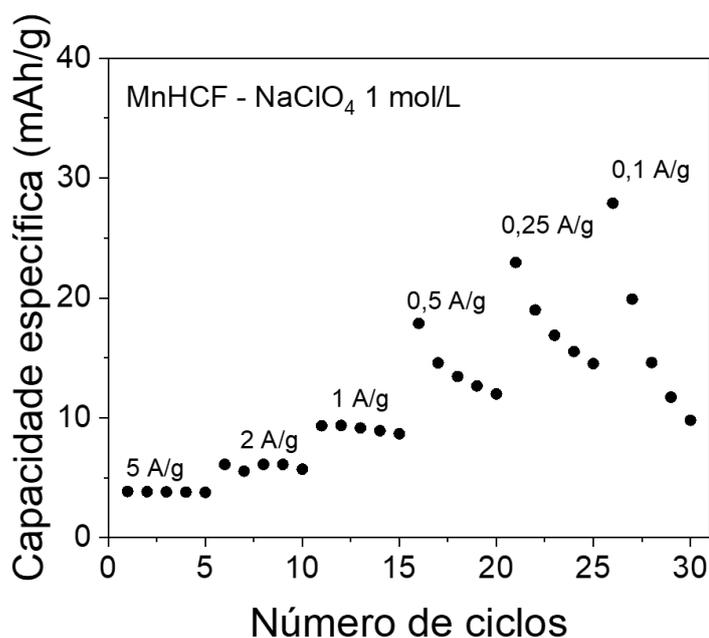


**Figura 4.7** - Gráfico de *rate capability* para MnHCF em diferentes eletrólitos a 1 mol/L.

O MnHCF apresenta um comportamento similar com os eletrólitos, com a capacidade específica crescente à medida que a densidade de corrente diminui, com exceção do eletrólito de NaClO<sub>4</sub>, que apresenta queda da capacidade na menor densidade de corrente. Este efeito será discutido no parágrafo a seguir. É possível tirar algumas informações a respeito da **Figura 4.7** sobre os diferentes eletrólitos. Primeiramente, observou-se uma redução da capacidade específica de MnHCF em eletrólito de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (em qualquer concentração) com a mudança da janela de 1,0 para 0,9V e um aumento da eficiência coulômbica, de 68 para 79% a 0,10 A/g (na concentração de 0,5 mol/L). A redução da janela, portanto, pareceu diminuir o consumo de elétrons em processos não reversíveis. O aumento da concentração para 1 mol/L aumenta a eficiência coulômbica para 85%. A substituição do ânion sulfato por perclorato levou a um aumento considerável nos valores de capacidade, principalmente em altas densidades de corrente, corroborando com os dados obtidos

por voltametria cíclica. Em seguida, o eletrólito contendo sódio naturalmente exibe uma queda nos valores de capacidade específica em relação ao perclorato de lítio, visto que o sódio possui uma massa molar maior que a do lítio. Contudo, em densidades maiores de 0,10 A/g, o  $\text{NaClO}_4$  conseguiu ter capacidades maiores que o sulfato de lítio, comprovando que a presença de perclorato foi benéfica ao sistema.

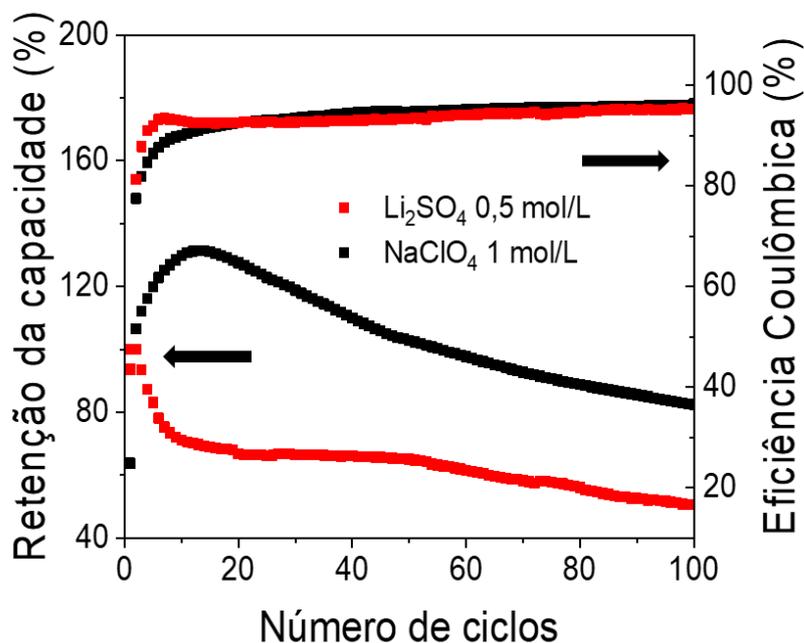
Em qualquer medida de C/D em que há variação da densidade de corrente feita com materiais que possuem processos redox acompanhados de intercalação de íons, é esperado que à medida que a densidade de corrente diminui a capacidade específica aumente. Isto porque em baixas densidades há mais tempo para os processos oxidação/redução acompanhados de deinservação/inservação de  $\text{Na}^+$  acontecerem. No entanto, com o eletrólito de  $\text{NaClO}_4$ , esse comportamento não é observado. Isto ocorre porque o gráfico da **Figura 4.7** é feito a partir dos valores do quinto ciclo de cada densidade de corrente. O quinto ciclo é utilizado pois considera-se ocorreu estabilização do material com cada corrente aplicada. Em baixas densidades, foi observado que a perda de capacidade entre o primeiro e quinto ciclo é muito elevada, que pode estar associado à lixiviação de  $\text{Mn}^{2+}$ , problema comum com o material  $\text{MnHCF}$  [56]. Esta dissolução de  $\text{Mn}^{2+}$  libera  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$  ao eletrólito, tornando-o com coloração amarelada, problema que será discutido a seguir. Portanto, o quinto ciclo (a 0,10 A/g) apresentou capacidades menores que o quinto ciclo de densidades maiores, sendo registrada uma perda de 64,9% entre o primeiro e o quinto ciclo. Contudo, percebe-se que o comportamento crescente dos valores de capacidade é obedecido no primeiro ciclo, como demonstrado na **Figura 4.8** abaixo.



**Figura 4.8** - Rate capability de MnHCF em eletrólito de NaClO<sub>4</sub>.

Apesar de apresentar valores menores que de perclorato de lítio, o perclorato de sódio foi estudado com maiores detalhes pelos seguintes motivos: melhor comportamento em altas densidades de correntes, ultrapassando o LiClO<sub>4</sub> a 5,00 A/g e melhor *rate capability* entre 0,25 e 5,00 A/g; voltamograma com alta densidade de corrente e baixos valores de  $\Delta E$  (50 e 100 mV para o primeiro e segundo par de picos, respectivamente) e maior valor de eficiência coulômbica, de 96% a 0,10 A/g (contra 84% em LiClO<sub>4</sub>). Além das razões apresentadas, há também motivações discutidas durante o referencial bibliográfico, como alta abundância de sódio (menor custo de produção) e baixa agressividade ambiental/social de exploração em relação ao lítio, tornando-o propício para sistemas estacionários.

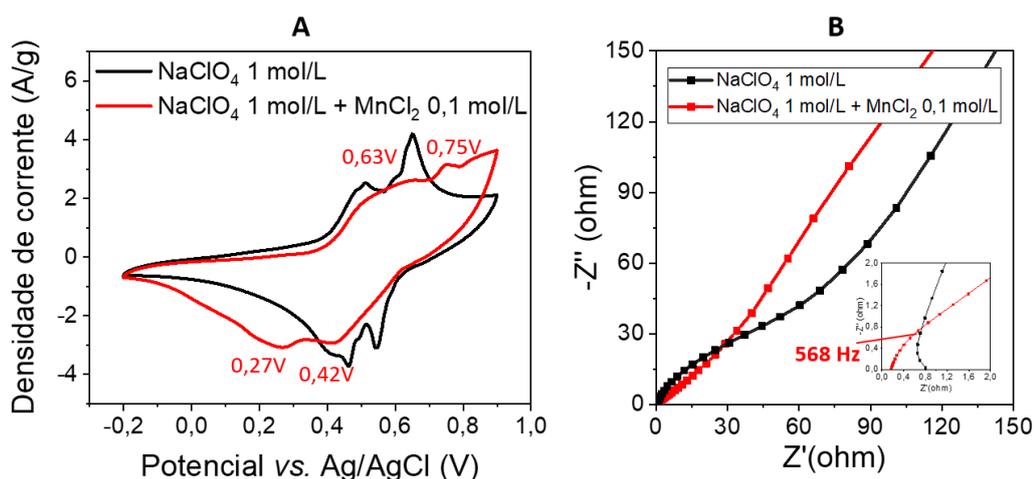
Portanto, para aprofundar o estudo do sistema, foi realizado um ensaio de ciclagem por 100 ciclos a 1,00 A/g. A título de comparação, o sulfato de lítio na concentração de 0,5 mol/L (na janela de -0,2 a 0,9V) foi caracterizado da mesma forma, de modo a saber se a troca de eletrólito foi realmente benéfica. Os resultados estão presentes na **Figura 4.9**.



**Figura 4.9** - Retenção da capacidade em 100 ciclos de C/D a 1 A/g para Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol/L) e NaClO<sub>4</sub> (1mol/L).

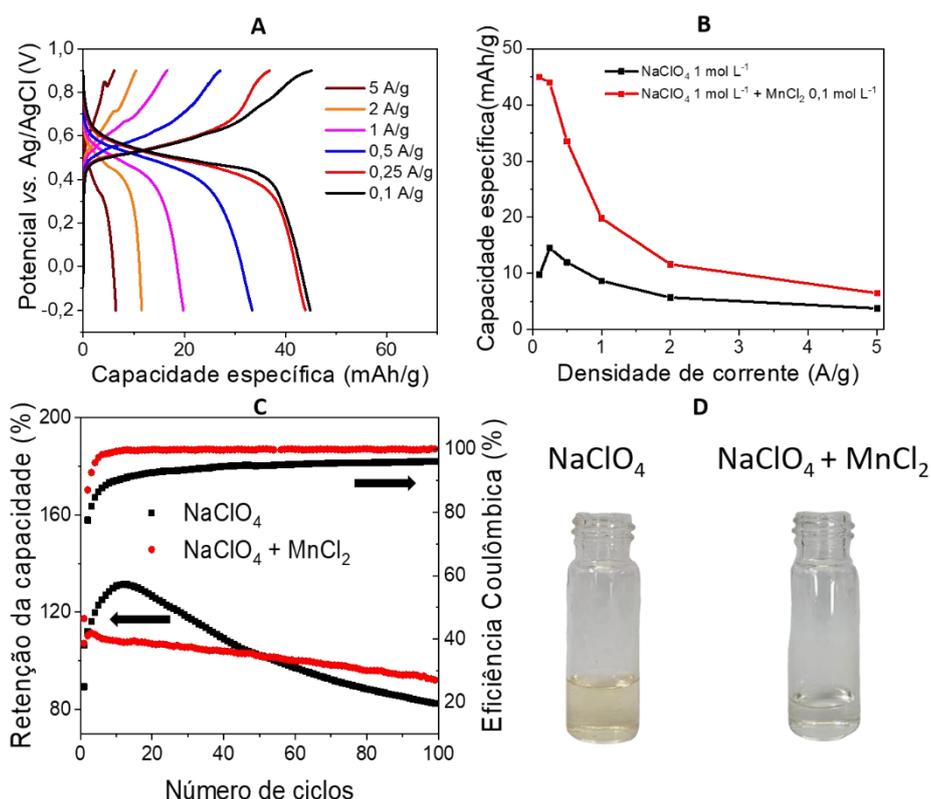
A capacidade de retenção da capacidade específica após sucessivos ciclos de carga e descarga é uma característica muito importante para um material ativo de eletrodo, pois isso influencia na vida útil de um dispositivo de armazenamento de energia. Observa-se que o material em eletrólito de sulfato de lítio apresenta uma perda de capacidade muito alta, principalmente nos primeiros 15 ciclos, com uma retenção final de 50,6% depois de 100 ciclos a 1 A/g. A eficiência coulômbica ( $\epsilon$ ) aumenta rapidamente até o 15º ciclo e termina em 95,3%. Já em eletrólito de perclorato de sódio, na mesma densidade de corrente, há uma excelente melhora na retenção da capacidade, de 82,4% com uma  $\epsilon$  de 96,3% após 100 ciclos. O aumento de retenção de capacidade deve-se ao fato do eletrólito de perclorato apresentar menor  $R_{\Omega}$  em relação ao eletrólito de sulfato e de eletrólitos contendo perclorato aumentarem a estabilidade cíclica de PBAs em meio aquoso em relação a sulfatos, como já verificado na literatura [57].

Apesar do excelente ganho em ciclabilidade com perclorato de sódio, os valores de capacidade específica permanecem baixos. Como mencionado anteriormente, um dos problemas que o MnHCF sofre é a dissolução de  $Mn^{2+}$  para o eletrólito após sucessivos ciclos de carga e descarga, tornando-o com coloração amarelada, devido a presença de ferricianeto em solução. Este processo leva a uma perda de capacidade específica e, impedir esta dissolução, é fundamental para prolongar a vida útil do eletrodo. Existem abordagens para suprimir esta dissolução modificando o eletrodo ou o eletrólito. Sabe-se que a presença do íon  $T^{2+}$  ( $K_xT[M(CN)_6]$ ) no eletrólito pode afetar o equilíbrio de dissolução de PBAs. Lamprecht *et al.* (2022) reportaram que uma pequena quantidade de íons  $Ni^{2+}$  em eletrólito de 0,25 mol/L de  $Na_2SO_4$  em NiHCF aumentou a vida útil do eletrodo por um fator de 7 vezes [57]. Portanto, neste trabalho foi utilizado o sal  $MnCl_2$ , na concentração de 0,1 mol/L, para replicar este efeito em MnHCF e evitar sua decomposição. A **Figura 4.10A** mostra o voltamograma de MnHCF com a adição de cloreto de manganês ao eletrólito de perclorato de sódio a uma velocidade de varredura de 50 mV/s e a **Figura 4.10B** compara os diagramas de Nyquist do eletrólito sem e com a adição de  $MnCl_2$ .



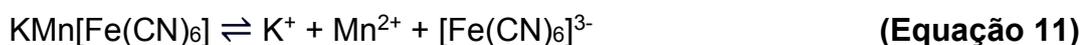
**Figura 4.10** - Comparação entre eletrólitos de  $NaClO_4$  e  $NaClO_4 + MnCl_2$  por (A) Voltametria cíclica a 50 mV/s e (B) Diagrama de Nyquist de MnHCF em eletrólito de  $NaClO_4$  e  $NaClO_4 + MnCl_2$ .

Percebe-se que a adição do  $\text{MnCl}_2$  modificou o perfil do voltamograma de MnHCF. Os dois pares de picos presentes na oxidação e redução em  $\text{NaClO}_4$  tornam-se somente um, sendo este pico mais largo. A adição de aditivo também levou a uma redução nas densidades de corrente do voltamograma. O  $\Delta E$  apresentou valor de aproximadamente 190 mV. Na comparação presente na **Figura 4.10B**, percebe-se que a presença de aditivo favoreceu principalmente com uma grande redução da  $R_\Omega$ , de 0,80 a 0,17  $\Omega$ , além de levar a uma redução drástica da  $R_{ct}$ , de 132,9 para 2,2  $\Omega$ . Portanto, realizou-se testes de C/D em diferentes densidades de corrente, como exposto na **Figura 4.11** e estudou-se o efeito da adição do aditivo no eletrólito e sua influência na ciclabilidade.



**Figura 4.11** - (A) Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente em eletrólito de  $\text{NaClO}_4$  +  $\text{MnCl}_2$ ; (B) rate capability; (C) Efeito da adição do aditivo na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Coloração dos eletrólitos após ciclagem.

A presença de cloreto de manganês no eletrólito produziu diversos efeitos positivos no MnHCF. O primeiro efeito foi o aumento na capacidade específica, apresentada na **Figura 4.11A,B**, em que os processos de oxidação e redução do ferro ficaram mais favorecidos, devido a uma redução elevada da resistência à transferência de carga. O aumento observado foi de 9,8 para 44,9 mAh/g a 0,1 A/g. Além disso, com a redução da densidade de corrente, a perda de capacidade antes percebida em NaClO<sub>4</sub> foi impedida. Outro efeito positivo foi sobre a ciclabilidade do MnHCF. Após os 100 ciclos de C/D a 1 A/g (**Figura 4.11C**), a retenção da capacidade foi de 92% com eficiência coulômbica de 100%. O efeito da supressão da decomposição do MnHCF, em relação ao eletrólito sem cloreto de manganês, pode ser visto pela coloração do eletrólito após a ciclagem, presente na **Figura 4.11D**. À esquerda, está uma imagem do eletrólito de NaClO<sub>4</sub> ao final da ciclagem. A coloração amarela deve-se a presença de ferricianeto no meio, como resultado da decomposição do material, o que leva a perda de capacidade durante a carga e descarga. A presença de MnCl<sub>2</sub> no eletrólito ajudou a reduzir a taxa de decomposição, como mostra a imagem do eletrólito após a ciclagem (a direita), que permanece incolor. As equações 2 e 3 mostram a reação de equilíbrio para o MnHCF. A adição do íon Mn<sup>2+</sup> pode ter deslocado o sentido da reação para a formação do material e reduzir sua dissolução no eletrólito, explicando a diferença de coloração após a ciclagem.



Conforme evidenciado e discutido nos voltamogramas apresentados anteriormente, observa-se apenas um par de picos ocorrendo próximo a 0,5 V, referente a oxidação/redução do par Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Embora o manganês seja eletroquimicamente ativo, não participou do processo devido ao seu potencial redox situar-se em valores superiores aos investigados (~1,2V vs. Ag/AgCl). Nestas condições, a decomposição da água torna-se acentuada, impossibilitando o estudo

da célula. O eletrólito aquoso é importante para sistemas estacionários devido a seu baixo custo (de obtenção ou manipulação), além de não oferecer riscos de segurança como eletrólitos orgânicos. Em vista disso, optou-se por manter o eletrólito aquoso para realização das medidas eletroquímicas. Para explorar o efeito dos processos redox do manganês, o material também foi caracterizado em meia célula de lítio, em eletrólito orgânico de  $\text{LiPF}_6$  (1 mol/L) dissolvido em carbonato de etileno:carbonato de dimetileno (1:1 v/v). Os resultados encontram-se no **Anexo 1**.

Como mencionado no referencial bibliográfico, uma alternativa para aprimorar o desempenho eletroquímico do eletrodo envolve a substituição dos íons de metais de transição, Fe ou Mn, por outros íons. No contexto deste estudo, optou-se por substituir parcialmente o manganês por zinco e chumbo, analisando os efeitos dessas substituições em MnHCF.

#### **4.4 SÍNTESE DE MNHCF SUBSTITUÍDO POR ZINCO E CHUMBO**

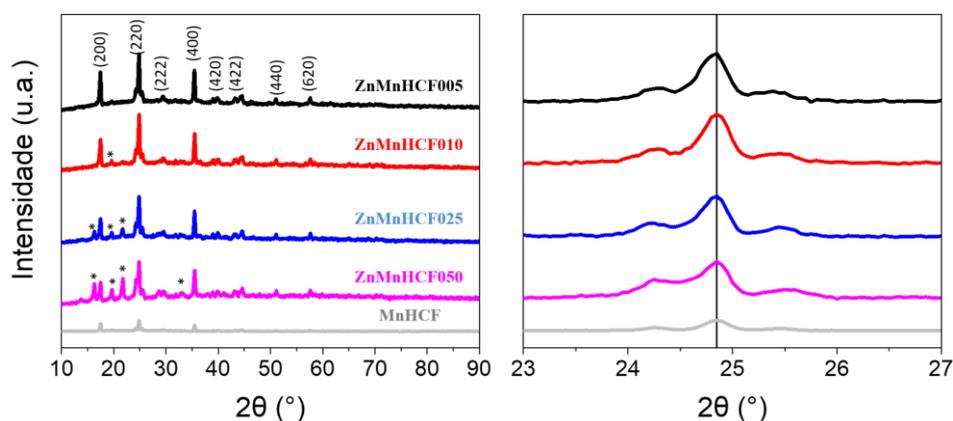
##### **4.4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DE $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50**

A substituição de manganês por outros metais surge como uma necessidade após os resultados anteriores mostrarem que a janela de estabilidade eletroquímica da água não possibilita que os processos redox de manganês contribuam com a capacidade específica de MnHCF. Como discutido no referencial bibliográfico, existem dois grupos de átomos em que a substituição pode ser feita: com metais eletroquimicamente ativos e inativos. Pasta *et al.* (2016) estudaram os PBAs de CoHCF e MnHCF e concluíram que os processos eletroquímicos associados ao metal coordenado ao carbono (Fe) não provocam grande impacto na estrutura cristalina do material, resultando em processos com alta reversibilidade e eletroquímica rápida. Contudo, um cenário diferente ocorre com o metal coordenado ao nitrogênio (Co e Mn). Estes metais, quando ativos eletroquimicamente, apresentam baixa reversibilidade e cinética. Isto se deve a distorção cristalográfica pronunciada causada pelos repetidos processos de oxirredução deste íon, que dificulta a difusão de sódio na estrutura [62]. Consequentemente, outros trabalhos também confirmaram que a

ciclagem com os íons metálicos coordenados ao nitrogênio prejudica o desempenho em ciclagem de PBAs [57].

Desta forma, optou-se pela substituição do Mn (metal ligado pelo N) por metais eletroquimicamente inativos que possam contribuir de maneira positiva para a estabilidade estrutural, condutividade eletrônica e que sejam capazes de prolongar a vida útil do material. O primeiro íon metal escolhido para a substituição parcial de manganês foi o zinco. A escolha deve-se ao fato do zinco ser capaz de aumentar os canais de difusão de PBAs, visto que o íon se coordena ao nitrogênio em tetraedros de  $ZnN_4$  (diferente dos octaedros de  $MnN_6$ ). Assim, a substituição permite a construção de estruturas com redes distorcidas e maior espaço para acomodar o íon sódio, o que pode levar a uma melhora na sua *rate capability* [63]. Além disso, o zinco contribui com um aumento dos valores de condutividade eletrônica e foi reportado que é capaz de reduzir a resistência a transferência de carga e melhorar o desempenho eletroquímico de MnHCF na concentração de 10% em eletrólito orgânico [64].

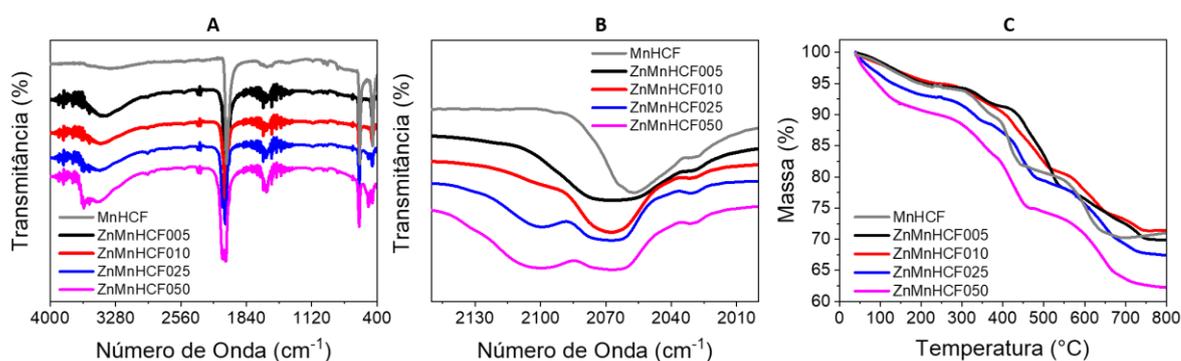
A **Figura 4.12** traz os difratogramas das amostras sintetizadas com substituição de 5, 10, 25 e 50% de manganês por zinco. O nome dado a estes materiais foram, respectivamente, ZnMnHCF005, ZnMnHCF010, ZnMnHCF025 e ZnMnHCF050.



**Figura 4.12** - Difratogramas das amostras MnHCF, ZnMnHCF005, ZnMnHCF010, ZnMnHCF025 e ZnMnHCF050.

As amostras de ZnMnHCF cristalizaram no sistema cúbico, de grupo espacial *Fm3m*. O aumento da concentração de zinco (a partir de 10%) na amostra levou a formação impurezas. É também possível que não houve um deslocamento dos picos, como exemplo o plano (220), para os materiais ZnMnHCF, indicando que a substituição não impactou o volume da célula unitária.

Para uma melhor compreensão dos efeitos da substituição de Mn por Zn em MnHCF, foram feitas caracterizações de espectroscopia no infravermelho e termogravimetria. A **Figura 4.13A** traz os resultados de espectroscopia de infravermelho para as amostras sintetizadas.



**Figura 4.13** - (A) espectroscopia de infravermelho das amostras sintetizadas; (B) aproximação da banda de estiramento CN (C) Análise termogravimétrica em gás nitrogênio até 800 °C.

Os espectros FTIR para ZnMnHCF mostram as mesmas bandas vistas em MnHCF. A 3464 e 1618 cm<sup>-1</sup> as bandas referentes a absorção da ligação O-H e deformação angular de H-O-H, respectivamente. A 2100 cm<sup>-1</sup> o estiramento da ligação CN e as bandas a 596 e 545 cm<sup>-1</sup> envolvendo as vibrações  $\nu(\text{Fe-C})$  e  $\nu(\text{Fe-CN-Zn})$ , respectivamente. Nota-se (**Figura 4.13B**) a presença de um desdobramento da banda referente a vibração CN com o aumento da concentração de zinco. Isso indica que o ferro está em dois estados de oxidação diferentes, com as bandas em 2100 e 2066 cm<sup>-1</sup> correspondendo às vibrações das ligações  $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{CN}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{CN}$ , respectivamente [65]. A análise termogravimétrica foi realizada para complementar as

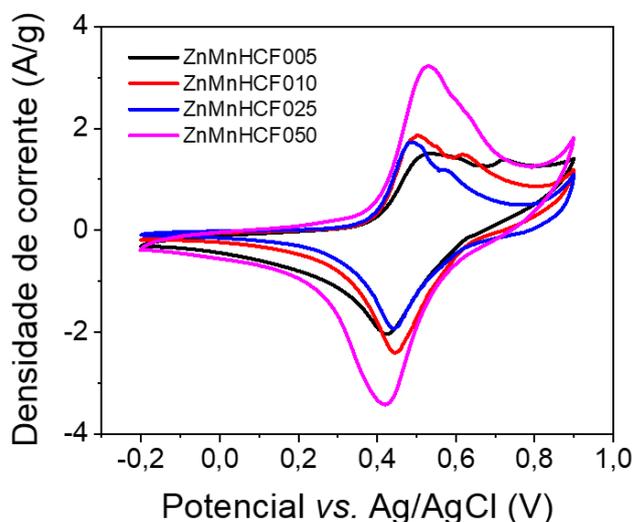
análises, **Figura 4.13C**. Como visto anteriormente para MnHCF, a etapa de perda de massa até 200 °C corresponde a perda de água da amostra, com as etapas seguintes correspondendo a decomposição do material. As amostras de ZnMnHCF005 e ZnMnHCF010 apresentaram menor concentração de água, de aproximadamente 5,1% para as duas amostras. Em relação ao MnHCF, houve uma redução da concentração de moléculas de água de 0,5%. Portanto, o aumento da concentração de zinco na amostra, além de aumentar o número de impurezas, também acarretou em um aumento da concentração de água.

A seguir será avaliado se a substituição de manganês por zinco influencia o desempenho eletroquímico dos MnHCF substituídos.

#### **4.4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE $Zn_xMn_{1-x}[Fe(CN)_6]$ , X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50**

Os ganhos advindos da adição de cloreto de manganês ao eletrólito de perclorato de sódio nos sistemas com Mn discutidos anteriormente, direcionaram as medidas com esse aditivo na avaliação eletroquímica dos materiais modificados.

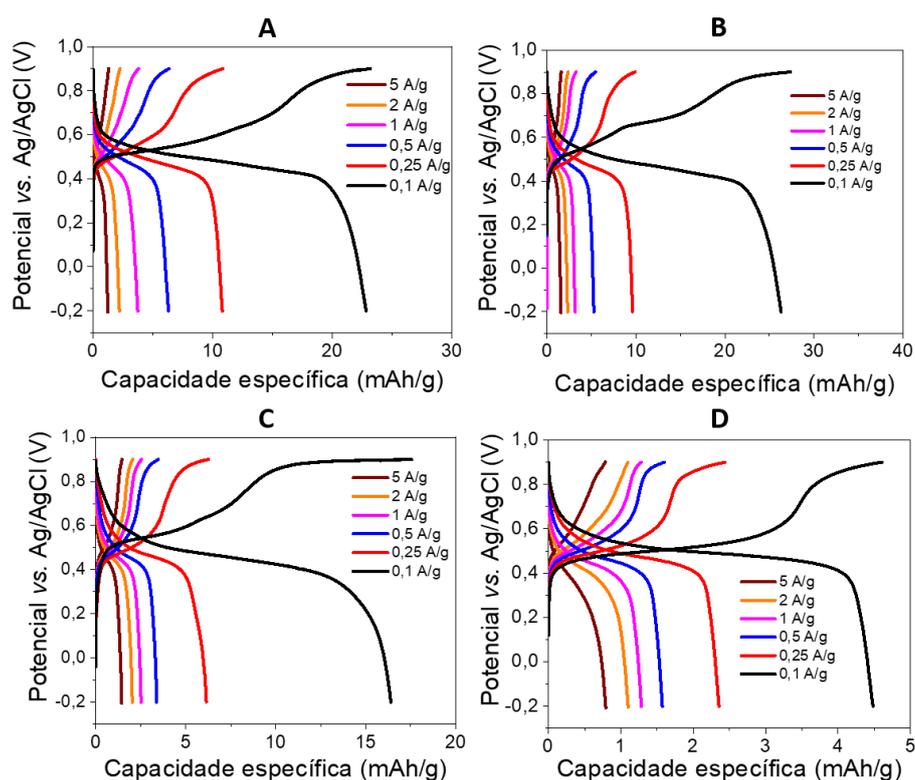
A primeira caracterização eletroquímica realizada dos materiais sintetizados foi a voltametria cíclica em eletrólito de  $NaClO_4$  com aditivo de  $MnCl_2$ . A **Figura 4.14** mostra os voltamogramas a uma velocidade de varredura de 50 mV/s dos materiais com as substituições de 5, 10 25 e 50% de manganês por zinco. O nome dado a estes materiais foram, respectivamente, ZnMnHCF005, ZnMnHCF010, ZnMnHCF025 e ZnMnHCF050.



**Figura 4.14** - Voltametria cíclica a 50 mV/s de MnHCF substituído com zinco.

Os voltamogramas trazem um perfil similar a todos os materiais, com um par de picos relacionado aos processos de oxirredução de  $\text{Fe}^{2+/3+}$  e consequente de inserção/inscrição de  $\text{Na}^+$ , os processos de oxidação parecem ocorrer em duas etapas. Em relação ao MnHCF, a substituição de Mn por Zn levou a uma redução do valor de  $\Delta E$ . Na menor concentração de zinco, o ZnMnHCF005 apresentou densidades de corrente próximas ao MnHCF, com um  $\Delta E$  de 110 mV (0,53V/0,42V). O aumento da concentração de zinco a 10 e 25% gerou voltamogramas com maiores densidades de corrente e menores valores de  $\Delta E$  dentre as amostras sintetizadas, de 50 mV para os dois materiais, com os pares de picos redox em 0,50V/0,45V e 0,49V/0,44V, respectivamente. O ZnMnHCF050 foi o material com maior densidade de corrente e apresentou o mesmo  $\Delta E$  de ZnMnHCF005, com o par redox em 0,53V/0,42V. Portanto, espera-se que os materiais ZnMnHCF010 e ZnMnHCF025 devem apresentar melhor reversibilidade dos processos eletroquímicos, seguido de ZnMnHCF005 e ZnMnHCF050. Contudo, conforme discutido previamente nos difratogramas das amostras, o material ZnMnHCF025 apresenta impurezas, que acabam por reduzir o conteúdo de material ativo, o que poderia impactar negativamente em seus valores de capacidade.

Na sequência, a carga e descarga galvanostática foi realizada em diferentes densidades de correntes para obtenção dos valores de capacidade específica. A **Figura 4.15** mostra o perfil das curvas de cada material e os valores de capacidade específica na **Tabela 1**.



**Figura 4.15** - Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente para (A) ZnMnHCF005 (B) ZnMnHCF010 (C) ZnMnHCF025 e (D) ZnMnHCF050.

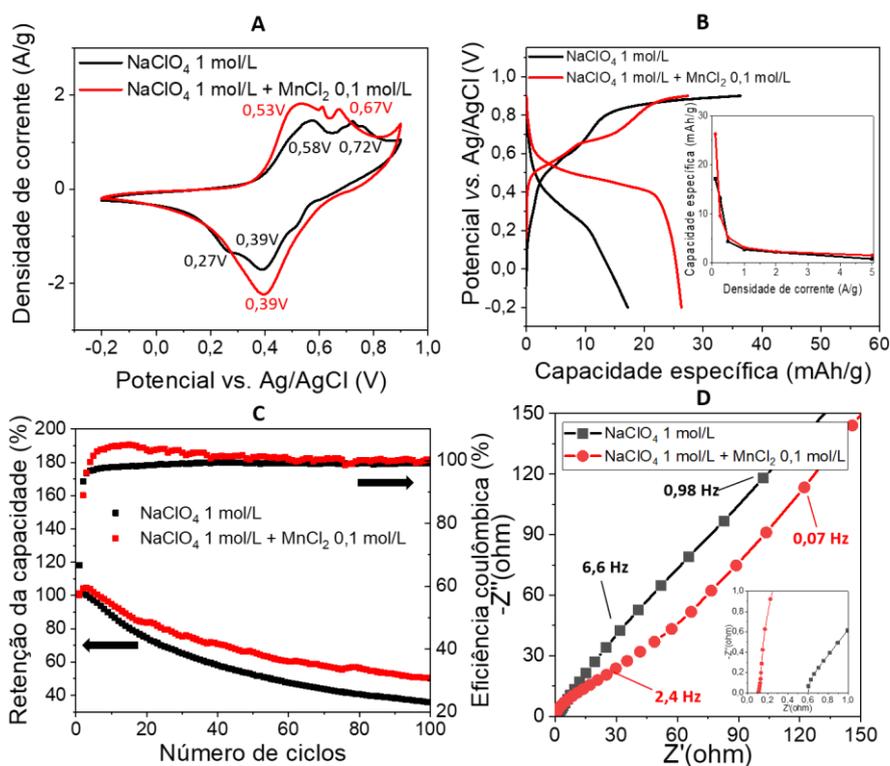
Percebe-se pela **Figura 4.15** que os maiores valores de capacidade foram dos materiais ZnMnHCF005 e ZnMnHCF010. A 0,1 A/g, as capacidades específicas para os materiais ZnMnHCF005, ZnMnHCF010, ZnMnHCF025 e ZnMnHCF050 foram de 22,8, 26,3, 16,4 e 4,5 mAh/g, respectivamente. Entre os materiais com maior capacidade específica, o ZnMnHCF010 exibiu uma melhor *rate capability* (6%) em relação ao ZnMnHCF005 (5,4%) e foi escolhido para uma análise mais detalhada a seguir. A **Figura 4.15D** mostra as curvas para o material ZnMnHCF050, que

apresentou os piores valores de capacidade. Vimos anteriormente com MnHCF que a quantidade de água não é o único fator a determinar o bom desempenho eletroquímico do material. Para as substituições com Zn, entretanto, observou-se que os materiais com menores quantidades de água forneceram os maiores valores de capacidade, enquanto que o aumento da quantidade de água em ZnMnHCF025 e ZnMnHCF050 levou a uma piora drástica em seu desempenho eletroquímico. No entanto, pela análise termogravimétrica não é possível distinguir os tipos de água na estrutura (superficial, intersticial e coordenação), e como cada tipo impactará de forma diferente o material, é possível apenas fazer uma correlação entre a concentração de água e o desempenho eletroquímico de ZnMnHCF. Além disso, a piora de desempenho também está associada à formação de fases indesejadas em sua estrutura. Posteriormente, a amostra passou por uma nova lavagem, porém a remoção das impurezas não foi possível.

**Tabela 1** - Capacidade específica dos materiais ZnMnHCF, em mAh/g.

Densidade de Corrente (A/g)	ZnMnHCF005	ZnMnHCF010	ZnMnHCF025	ZnMnHCF050
5	1,2	1,6	1,5	0,8
2	2,2	2,3	2,0	1,1
1	3,7	3,2	2,5	1,3
0,5	6,3	5,3	3,5	1,6
0,25	10,8	9,6	6,3	2,4
0,1	22,8	26,3	17,5	4,5

Desta forma, um estudo mais aprofundado foi realizado com ZnMnHCF010, juntamente com o efeito do aditivo de cloreto de manganês no eletrólito. **A Figura 4.16** traz a comparação dos resultados de ZnMnHCF010 sem e com MnCl<sub>2</sub> dissolvido em NaClO<sub>4</sub>.



**Figura 4.16** - (A) Voltametria cíclica a 50 mV/s (B) Curvas de C/D a 0,1 A/g e rate capability; (C) Efeito da adição do aditivo na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist De ZnMnHCF010 em diferentes eletrólitos.

A **Figura 4.16A** compara os voltamogramas feitos nos diferentes eletrólitos. Nota-se um aumento da área do voltamograma e densidade dos picos de oxidação e redução para as medidas contendo  $\text{MnCl}_2$ . A adição de cloreto de manganês no eletrólito também traz um efeito similar com aquele obtido com MnHCF nos voltamogramas, com sobreposição dos pares de picos do Fe. A **Figura 4.16B** indica um alargamento no platô de descarga, aumentando sua capacidade específica de 17,2 para 26,3 mAh/g. Contudo, percebe-se que o efeito do aditivo só é significativo em baixas densidades de corrente. O mesmo efeito positivo observado em MnHCF com o novo eletrólito é observado na ciclabilidade de ZnMnHCF010 após 100 ciclos de carga e descarga, **Figura 4.16C**. Com valores inferiores aos obtidos por MnHCF, a adição de aditivo faz a retenção da capacidade subir de 35,8 para 50,1%, com aumento de eficiência coulômbica de 99 para 100% no último ciclo. Por fim, a **Figura**

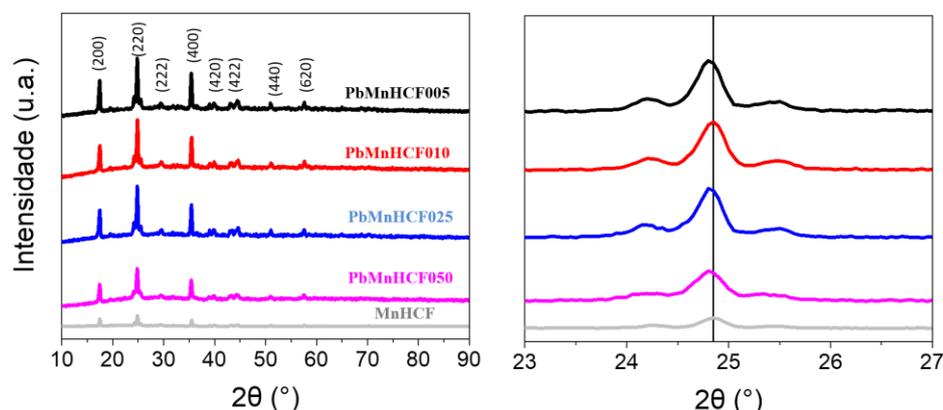
**4.16D** traz o mesmo efeito observado com a  $R_{\Omega}$  de MnHCF no diagrama de Nyquist. A adição de aditivo levou a uma redução da resistência do eletrólito, de 0,60 a 0,11  $\Omega$ , mostrando novamente que a  $R_{\Omega}$  desempenha papel fundamental nos resultados eletroquímico, mesmo com um aumento significativo na  $R_{ct}$  de 1,0 para 59,9  $\Omega$ .

Por fim, mesmo com a substituição parcial de manganês por zinco, foi constatado que o eletrólito contendo cloreto de manganês apresentou melhores resultados em ZnMnHCF010. Apesar de possuir menor  $\Delta E$ ,  $R_{\Omega}$  e maiores valores de densidade de corrente na voltametria cíclica, os resultados obtidos, em capacidade específica e ciclagem, foram bem inferiores aos de MnHCF. Desta forma, foi escolhido outro íon metálico de mesma carga do zinco, porém de maior raio, para fazer a substituição: o chumbo.

#### **4.4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE $Pb_xMn_{1-x}[Fe(CN)_6]$ , $X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$**

A substituição de manganês por chumbo foi uma alternativa frente aos resultados obtidos por zinco. O chumbo, PbHCF, é um metal que até então não foi reportado como material de eletrodo de baterias ou supercapacitores. O objetivo é que o chumbo proporcione efeitos similares ao desejado com zinco, aumentando os canais de difusão de sódio, melhorando a *rate capability* de MnHCF, e sua condutividade eletrônica. Como o Pb possui um raio atômico 45% maior em relação ao de Mn, seus efeitos e distorções na estrutura cristalina podem ser mais intensos e produzir efeitos melhores que aqueles de zinco.

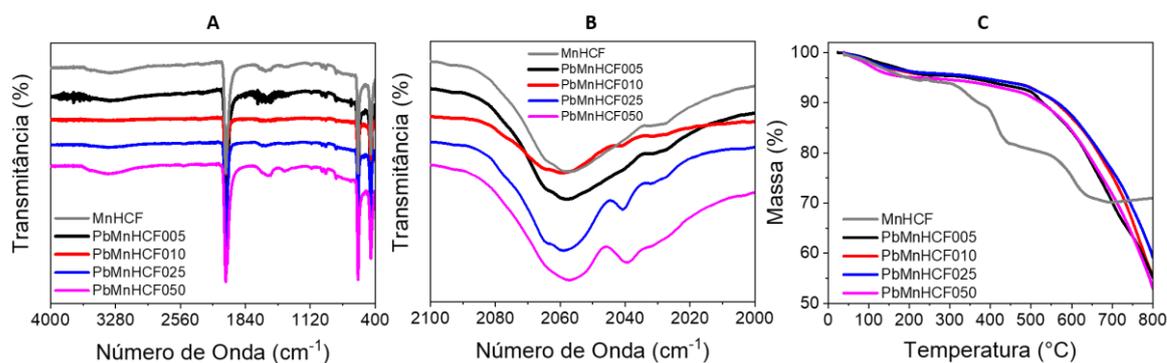
A **Figura 4.17** traz os difratogramas das amostras sintetizadas com substituição de 5, 10, 25 e 50% de manganês por chumbo. O nome dado a estes materiais foram, respectivamente, PbMnHCF005, pbMnHCF010, pbMnHCF025 e pbMnHCF050.



**Figura 4.17** - Difratogramas das amostras MnHCF, PbMnHCF005, PbMnHCF010, PbMnHCF025 e PbMnHCF050.

As amostras de PbMnHCF cristalizaram no sistema cúbico, de grupo espacial  $Fm3m$ . Diferente da substituição com zinco, nenhuma amostra de PbMnHCF apresentou fases indesejadas. É também possível notar um pequeno deslocamento dos picos para ângulos menores, como exemplo o plano (220), para todos os materiais (com exceção de PbMnHCF010). Este deslocamento está relacionado a uma expansão do volume da célula unitária, possivelmente devido ao maior raio iônico do chumbo em relação ao manganês. Desta forma, espera-se que a substituição de Mn com Pb tenha provocado uma expansão da estrutura mais efetiva. A expansão da estrutura e ausência de impurezas indicam que a capacidade específica e *rate capability* de PbMnHCF possam melhorar em relação a MnHCF e ZnMnHCF010.

Para uma melhor compreensão dos efeitos da substituição de Mn por Zn em MnHCF, foram feitas caracterizações de espectroscopia no infravermelho e termogravimetria. A **Figura 4.18A** traz os resultados de espectroscopia de infravermelho para as amostras sintetizadas.



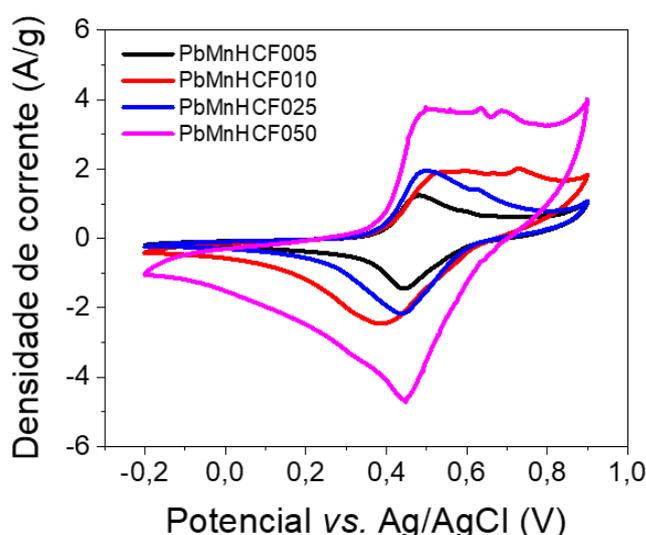
**Figura 4.18** - (A) espectroscopia de infravermelho das amostras sintetizadas; (B) aproximação da banda de estiramento CN (C) Análise termogravimétrica em gás nitrogênio até 800 °C.

Os espectros de FTIR para PbMnHCF exibem as mesmas bandas observadas em MnHCF. A 3364 e 1584  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à absorção da ligação O-H e à deformação angular do H-O-H, respectivamente. A 2057  $\text{cm}^{-1}$  representa o estiramento da ligação CN, enquanto as bandas em 589 e 446  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações  $\nu(\text{Fe-C})$  e  $\text{Fe-CN-Pb}$ , nesta ordem. Nota-se o mesmo efeito observado em ZnMnHCF que, com o aumento da concentração de Pb (**Figura 4.18B**), há a presença de um desdobramento da banda referente a vibração CN, indicando a presença de ferrocianetos e ferricianetos na estrutura [65]. A análise termogravimétrica foi realizada para complementar as análises, **Figura 4.18C**. Diferente dos materiais sintetizados, os PbMnHCF apresentaram apenas duas etapas de perda de massa, a etapa de perda de massa até 200 °C corresponde a perda de água da amostra, com a etapa seguinte se iniciando a 400°C correspondendo a decomposição do material. As amostras de PbMnHCF005 e PbMnHCF025 apresentaram praticamente a mesma concentração de água, de 3,6% enquanto que PbMnHCF010 de 3,9%. O aumento da concentração de chumbo em PbMnHCF050 levou a um pequeno aumento de água, para 4,8%.

A seguir será avaliado se a substituição de manganês por chumbo influencia o desempenho eletroquímico dos MnHCF substituídos.

#### 4.4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE $Pb_xMn_{1-x}[Fe(CN)_6]$ , $X = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$

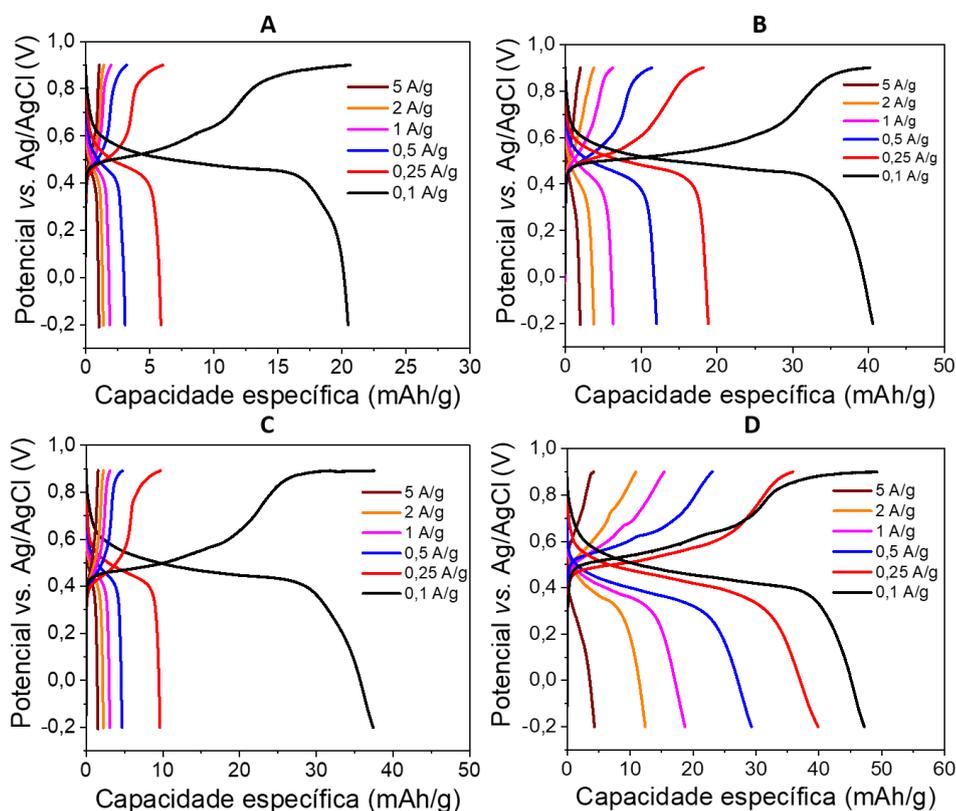
Para iniciar a caracterização eletroquímica, a voltametria cíclica foi empregada. Novamente, o aditivo  $MnCl_2$  foi acrescentado ao eletrólito aquoso de  $NaClO_4$ . A **Figura 4.19** traz os voltamogramas de cada material na velocidade de varredura de 50 mV/s.



**Figura 4.19** - Voltametria cíclica a 50 mV/s de MnHCF substituído com Pb.

Os voltamogramas trazem o mesmo perfil visto até então, com um par de picos relacionado aos processos de oxirredução de  $Fe^{2+/3+}$  para todos os materiais. Um comportamento similar ao do zinco pode ser observado nos voltamogramas da **Figura 4.19** para os materiais contendo chumbo. O aumento da substituição de manganês por chumbo levou a um aumento da densidade de corrente de resposta dos voltamogramas. A ordem crescente de  $\Delta E$  e os potenciais dos pares redox foram de  $PbMnHCF005$  (40 mV – 0,48V/0,44V) <  $PbMnHCF050$  (50 mV – 0,50V/0,45V) <  $PbMnHCF025$  (70 mV – 0,49V/0,42V) <  $PbMnHCF010$  (160 mV – 0,55V/0,39V). O material  $PbMnHCF050$  além de apresentar a segunda melhor reversibilidade eletroquímica, também obteve a maior densidade de corrente no processo redox de Fe. Para aprofundar no estudo eletroquímico de cada material e avaliar os valores de capacidade específica, a carga e descarga galvanostática foi realizada em diferentes

densidades de corrente. A **Figura 4.20** mostra o perfil das curvas de cada material e a **Tabela 2** as capacidades específicas de cada material.



**Figura 4.20** - Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente para (A) PbMnHCF005 (B) PbMnHCF010 (C) PbMnHCF025 e (D) PbMnHCF050.

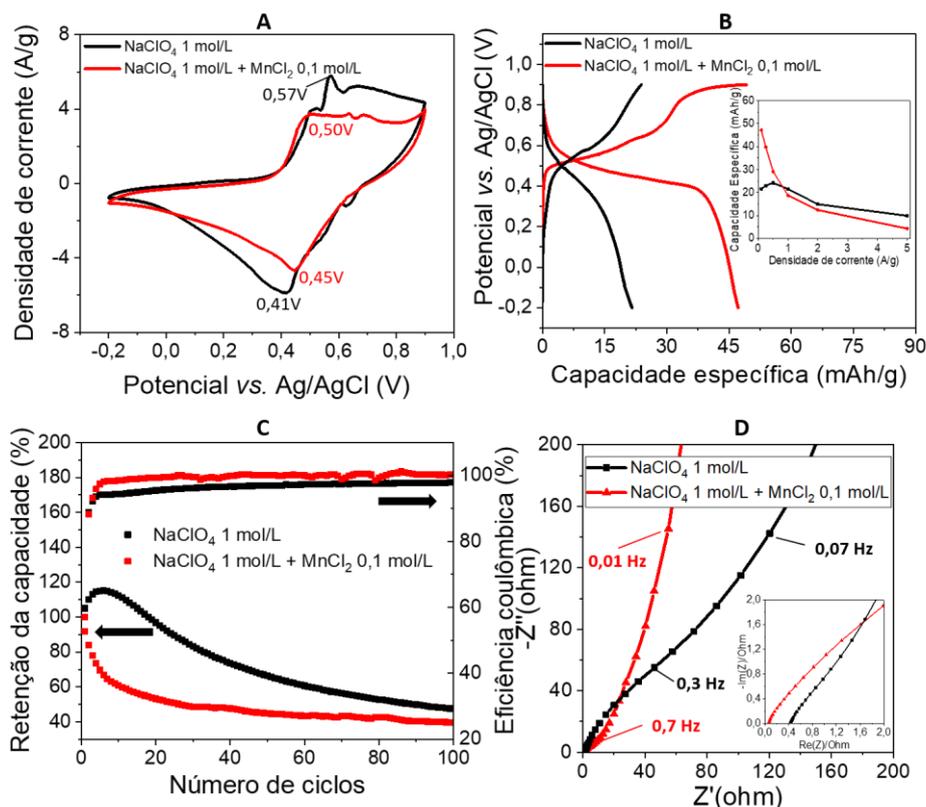
O mesmo efeito observado na voltametria é também observado na C/D. Os valores de capacidades específicas, a 0,1 A/g, dos materiais PbMnHCF005, PbMnHCF010, PbMnHCF025 e PbMnHCF050 foram de 20,5, 40,6, 37,4 e 47,2 mAh/g. A rate capability foi fortemente influenciada pela reversibilidade eletroquímica dos materiais ( $\Delta E$ ). Dentre os materiais com menores  $\Delta E$  (PbMnHCF005 e PbMnHCF050), o aumento da concentração de chumbo pareceu favorecer seu desempenho eletroquímico. O maior valor obtido de capacidade específica foi com a maior concentração de chumbo e seu desempenho em densidades maiores também foi

superior aos demais materiais, com uma *rate capability* de 9,1%. A melhora de desempenho pode estar relacionada ao aumento de distorções estruturais causada pelo chumbo e conseqüente aumento da capacidade de PbMnHCF050 armazenar sódio, explicando sua *rate capability* em relação aos demais materiais.

**Tabela 2** – Capacidade específica dos materiais PbMnHCF, em mAh/g.

Densidade de Corrente (A/g)	PbMnHCF005	PbMnHCF010	PbMnHCF025	PbMnHCF050
5	1	1,9	1,5	4,3
2	1,4	3,8	2,2	12,4
1	1,9	6,3	3,1	18,7
0,5	3,1	12,1	4,7	29,1
0,25	5,9	18,9	9,6	39,8
0,1	20,5	40,6	37,4	47,2

Portanto, conclui-se que PbMnHCF050 apresentou os resultados mais promissores e mais caracterizações eletroquímicas foram realizadas para estudar o efeito da presença de chumbo. De modo similar, A **Figura 4.21** traz a comparação dos resultados de PbMnHCF050 sem e com aditivo de manganês no eletrólito.

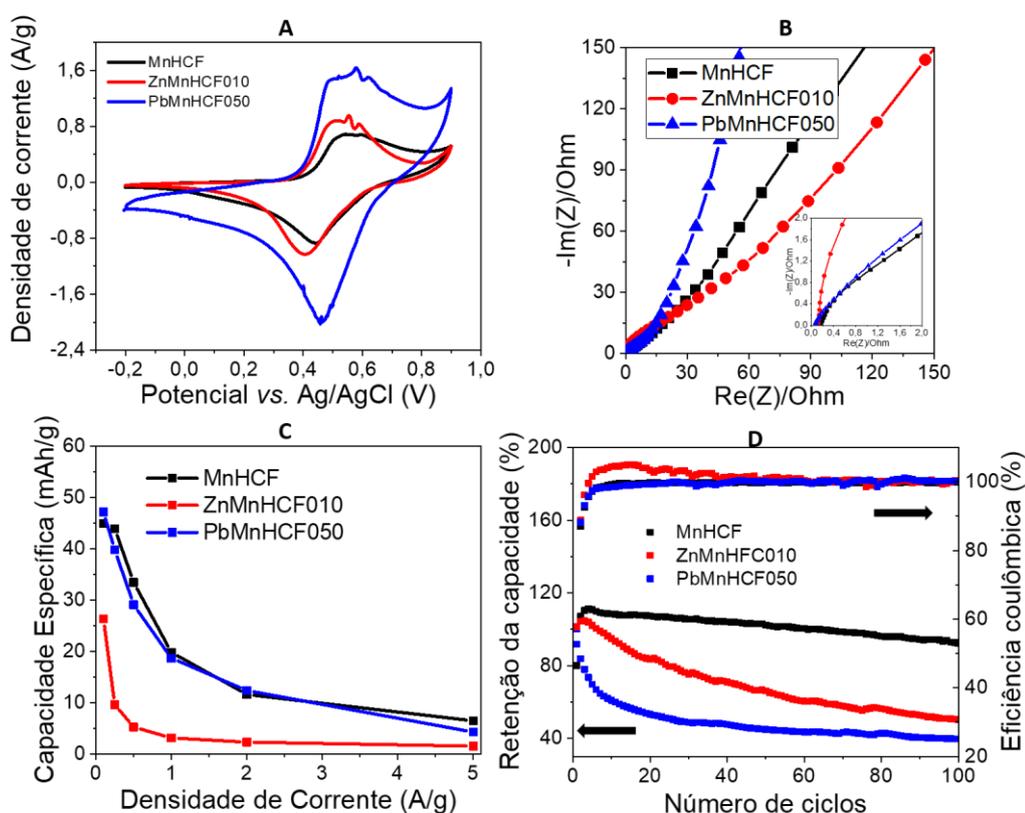


**Figura 4.21** - (A) Voltametria cíclica a 50 mV/s (B) Curvas de C/D a 0,1 A/g e rate capability; (C) Efeito da adição do aditivo na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist De PbMnHCF050 em diferentes eletrólitos.

A **Figura 4.21A** compara os voltamogramas feitos nos diferentes eletrólitos. Diferente de ZnMnHCF010, nota-se uma redução da área do voltamograma e densidade dos picos de oxidação e redução. A **Figura 4.21B** traz o resultado de C/D a uma densidade de 0,1 A/g. Observou-se um efeito similar com aquele obtido com outros materiais, porém somente em densidades abaixo de 0,5 A/g. Isto justifica a diminuição da área do voltamograma, visto que a voltametria cíclica é uma técnica com maior sensibilidade superficial e, em altas densidades, a C/D tem maior influência na superfície do material. Na densidade de 0,1 A/g, a capacidade específica de PbMnHCF050 foi de 21,6 para 47,2 mAh/g com a adição do aditivo. Em densidades maiores, de 5 A/g, a capacidade reduziu de 9,9 para 4,3 mAh/g. Um efeito diferente também foi observado com a ciclabilidade após 100 ciclos, **Figura 4.21C**. Com valores

inferiores aos obtidos por MnHCF, a adição de aditivo faz a retenção da capacidade cair 7,9%, com um aumento de eficiência coulômbica de 98 para 100% no último ciclo. Conclui-se, portanto, que a adição de aditivo foi mais benéfica ao PbMnHCF050 somente em baixas densidades de corrente. Por fim, a **Figura 4.21D** traz o mesmo efeito observado com a  $R_{\Omega}$  de MnHCF e ZnMnHCF010 no diagrama de Nyquist, comprovando que a adição de aditivo reduz a resistência do eletrólito, com valor de  $0,07\Omega$ , mostrando que a redução da  $R_{\Omega}$  e  $R_{ct}$  foi capaz de aumentar os valores de capacidade específica, mas não seu desempenho em ciclagem.

Desta forma, de modo a estudar o desempenho eletroquímico dos materiais sintetizados, a **Figura 4.22** compara os resultados dos materiais MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050 em eletrólito de  $\text{NaClO}_4 + \text{MnCl}_2$ .



**Figura 4.22** - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Diagrama de Nyquist de MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050 (C) rate capability dos materiais; (D) Retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g.

Para uma análise mais detalhada dos processos eletroquímicos envolvidos, a voltametria cíclica foi conduzida para cada material a uma taxa de varredura de 10 mV/s, conforme mostrado na **Figura 4.22A**. Nota-se que a intensidade dos picos foi mais pronunciada em PbMnHCF050, seguido por ZnMnHCF010 e MnHCF. A análise de impedância na **Figura 4.22B** revela um comportamento semelhante, com a  $R_{\Omega}$  em ordem crescente para os materiais  $\text{PbMnHCF050} < \text{ZnMnHCF010} < \text{MnHCF}$  e a  $R_{ct}$  na ordem  $\text{MnHCF} < \text{PbMnHCF050} < \text{ZnMnHCF010}$ . O ZnMnHCF exibiu maior resistência à transferência de carga, possivelmente resultando em capacidades menores entre os três materiais, como indicado na **Figura 4.22C**.

Observa-se também que o desempenho entre MnHCF e PbMnHCF050 foi similar, com o MnHCF apresentando uma capacidade superior a 5 A/g, enquanto o PbMnHCF050 teve um desempenho superior a 0,1 A/g. A avaliação do desempenho em ciclagem, mostrada na **Figura 4.22D**, indica que as substituições com zinco e chumbo não beneficiaram o material, sendo que o MnHCF demonstrou valor significativamente superior de retenção da capacidade em comparação com ZnMnHCF010 e PbMnHCF050. As substituições favoreceram a redução da concentração de água de MnHCF, contudo, somente o conteúdo de água não é suficiente para estabelecer relações causais, visto que há outros fatores, como expansão da célula unitária, resistência a transferência de carga, que influenciam o desempenho do material.

Com base no exposto, pode-se inferir que a substituição de manganês por zinco e chumbo não resultou em uma melhoria significativa no desempenho eletroquímico do MnHCF. Embora o PbMnHCF050 tenha registrado valores ligeiramente superiores em baixas densidades, a substituição aumentou a  $R_{ct}$  do material e teve um impacto negativo no desempenho em ciclagem do MnHCF.

Diante disso, optou-se por realizar uma nova modificação nos materiais MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050. Uma abordagem discutida na literatura para aprimorar um eletrodo envolve a formação de compósitos. Assim, a próxima seção abordará a

criação de compósitos desses materiais com nanotubos de carbono funcionalizados, visando aumentar a condutividade eletrônica e avaliar seus efeitos nos resultados.

#### **4.4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DOS COMPÓSITOS DE MNHCF, ZNMNHCF010 E PBMNHCF050 COM NANOTUBOS DE CARBONO**

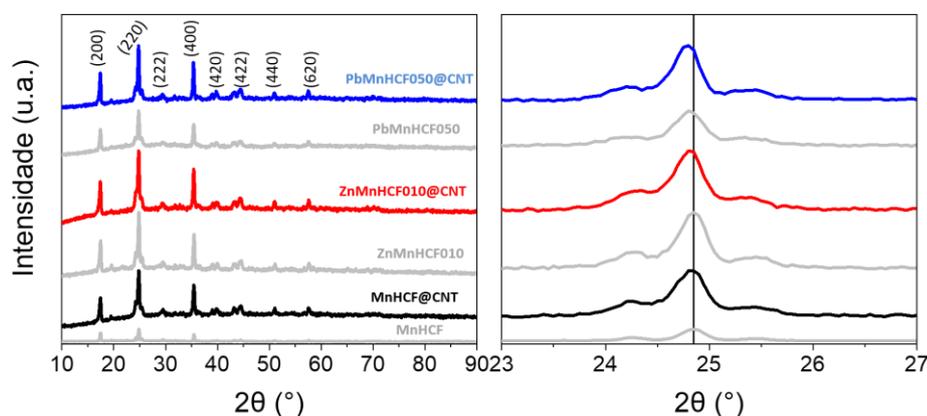
Sabe-se que além da estratégia da substituição parcial do metal ligado ao nitrogênio na estrutura do azul da Prússia, a formação de compósitos pode elevar a condutividade eletrônica do material ou desempenhar uma função crucial como suporte mecânico, conferindo-lhe propriedades estruturais robustas e trazendo melhoras significativas no desempenho eletroquímico do material. Xu *et al.* (2019) estudaram um compósito de CuCoHCF com óxido de grafeno reduzido (rGO), apresentando valores de capacitância específicas na ordem de 2-3 vezes superiores às aquelas obtidas pelo material sem rGO. Além de uma melhora na *rate capability* de 67% em relação ao material puro [66]. Já Zhang *et al.* (2018) estudaram o efeito dos nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*, CNT) no desempenho eletroquímico de CoHCF. A 2 A/g, o compósito de CoHCF@CNT exibiu capacitância 2 vezes maior que CoHCF [67].

Levando em consideração os dados acima, podemos concluir que a formação de compósitos PBAs@material de carbono, aqui CNT, se mostra como uma estratégia viável e importante para melhorar o desempenho eletroquímico dos PBAs sintetizados no presente trabalho, em destaque os que tiveram os melhores resultados, sendo: MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050.

Os nanotubos de carbono funcionalizados foram utilizados com o propósito de aumento da condutividade eletrônica dos materiais. A funcionalização dos nanotubos é importante para aumentar sua afinidade com o eletrólito aquoso, além de favorecer uma melhor dispersão durante a síntese. Deve-se ressaltar que a condutividade elétrica dos nanotubos é adequada para a aplicação devido ao baixo teor de grupos oxigenados presentes. O grau de funcionalização do nanotubo de carbono é de aproximadamente 9,5%. Os compósitos foram sintetizados com os materiais MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050 e receberam os nomes MnHCF@CNT, ZnMnHCF010@CNT e PbMnHCF050@CNT, respectivamente. Na caracterização, o

contra eletrodo de ouro foi substituído por um disco de grafite para evitar decomposição do eletrólito que prejudicava o funcionamento da célula.

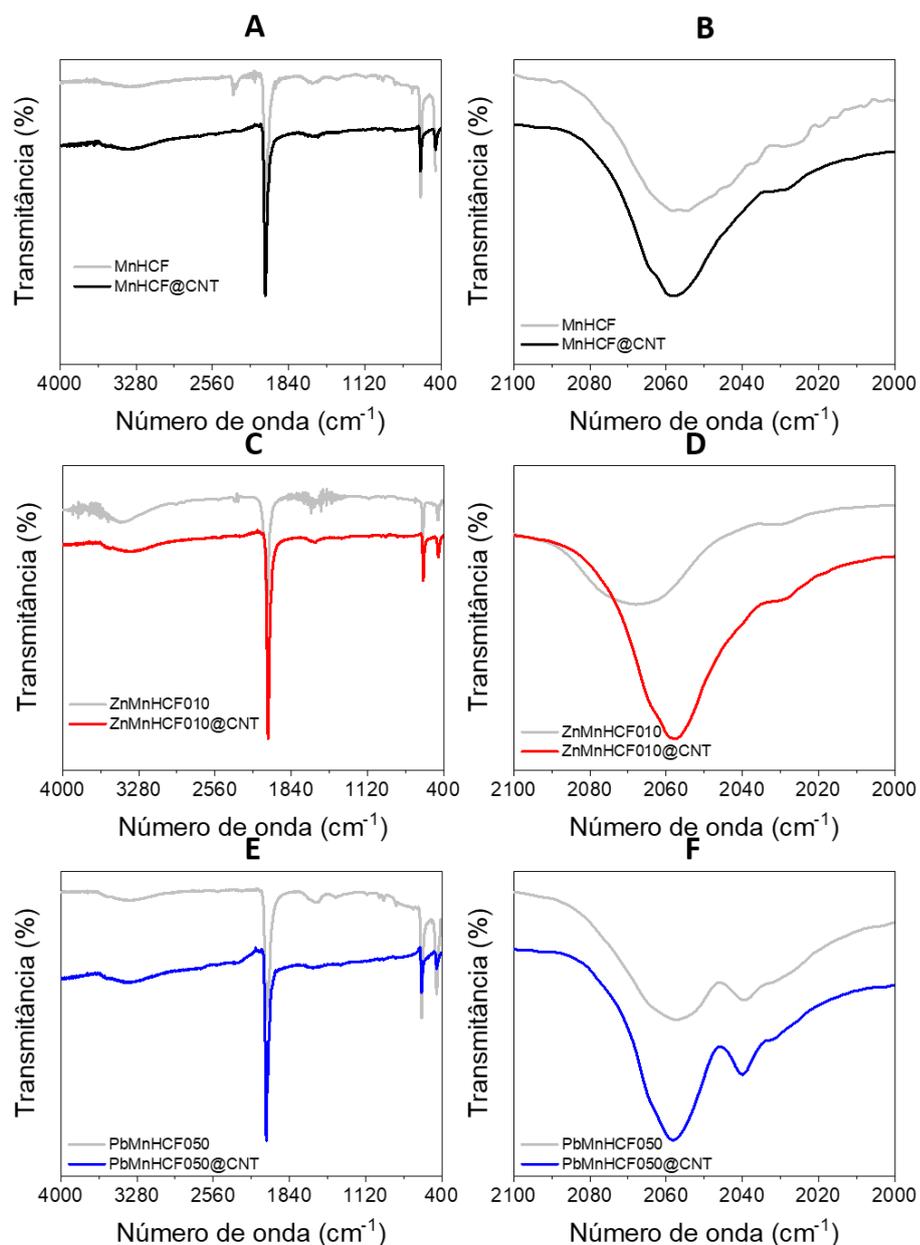
Os compósitos obtidos foram inicialmente caracterizados por difração de raios X para verificar se houve formação da fase desejada, **Figura 4.23**.



**Figura 4.23** - Difratogramas dos materiais MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050 e seus compósitos com nanotubos de carbono.

As amostras sintetizadas cristalizaram no sistema cúbico, de grupo espacial *Fm3m*. A formação de compósitos não interferiu na formação de fase dos materiais desejados. O compósito de ZnMnHCF010 favoreceu a formação de uma fase mais pura do material, podendo levar a um aumento de capacidade específica do mesmo. Nota-se um pequeno deslocamento para ângulos menores dos compósitos de ZnMnHCF@CNT em relação ao material puro, indicando que também houve um pequeno aumento no volume na célula unitária do material. Porém, para o PbMnHCF@CNT o efeito é mais acentuado, apresentando o maior deslocamento entre todos os compósitos. Isto pode indicar um excelente desempenho eletroquímico para o material nas análises em três eletrodos.

Para uma avaliação mais detalhada acerca da estrutura dos compósitos, foi empregada a espectroscopia no infravermelho, **Figura 4.24**.

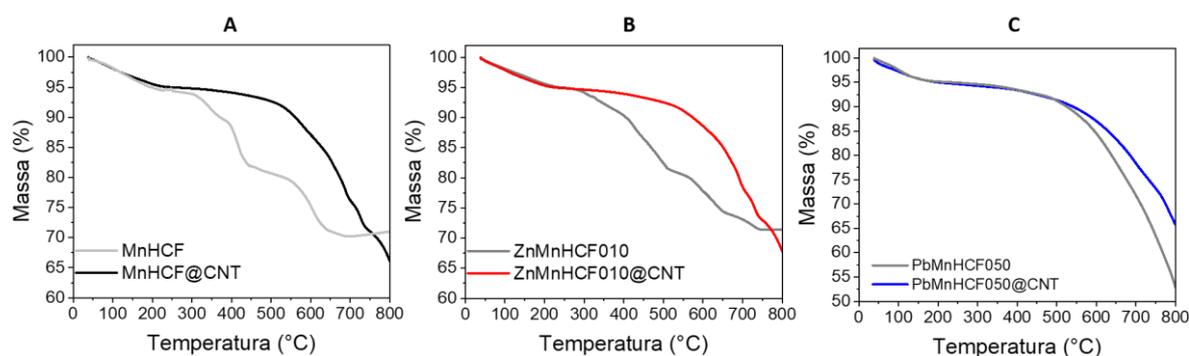


**Figura 4.24** – (A,C,E) espectroscopia de infravermelho das amostras sintetizadas; (B,D,F) aproximação da banda de estiramento CN.

Os espectros FTIR fornecem informações cruciais sobre a estrutura dos materiais. Todas as bandas previamente discutidas para os materiais sintetizados sem o CNT estão presentes nos compósitos sintetizados. A formação de ZnMnHCF010@CNT deslocou a banda  $\nu(\text{CN})$  para números de onda menores

(Figura 4.24C-D). O deslocamento está associado ao fato do grupo CN fazer uma ligação com o metal por uma ligação  $\sigma$ , doando elétrons através do orbital antiligante  $5\sigma$ , e por uma ligação  $\pi$ , recebendo elétrons do metal por uma retrodoação ao seu orbital  $\pi$  anti-ligante. Portanto, o deslocamento para números de onda menores indica maior influência da retrodoação do metal do que da ligação [65]. Com a adição de nanotubos de carbono funcionalizados ao material, o aumento de densidade eletrônica dos grupos oxigenados sobre o metal influenciou a natureza da ligação Fe-CN e provocou o deslocamento do pico. Para o MnHCF e PbMnHCF050 (Figura 4.24A-B, E-F), não houve deslocamento da vibração  $\nu(\text{CN})$ . Contudo, para PbMnHCF050, há apenas a presença de desdobramento da banda (Figura 4.24E-F), sugerindo, como discutido na seção anterior, a presença de ferrocianetos e ferricianetos na estrutura. Esse padrão também é observado nos compósitos MnHCF@CNT e ZnMnHCF010@CNT, embora com uma intensidade consideravelmente menor.

A análise térmica, Figura 4.25, foi utilizada para auxiliar a caracterização dos materiais.

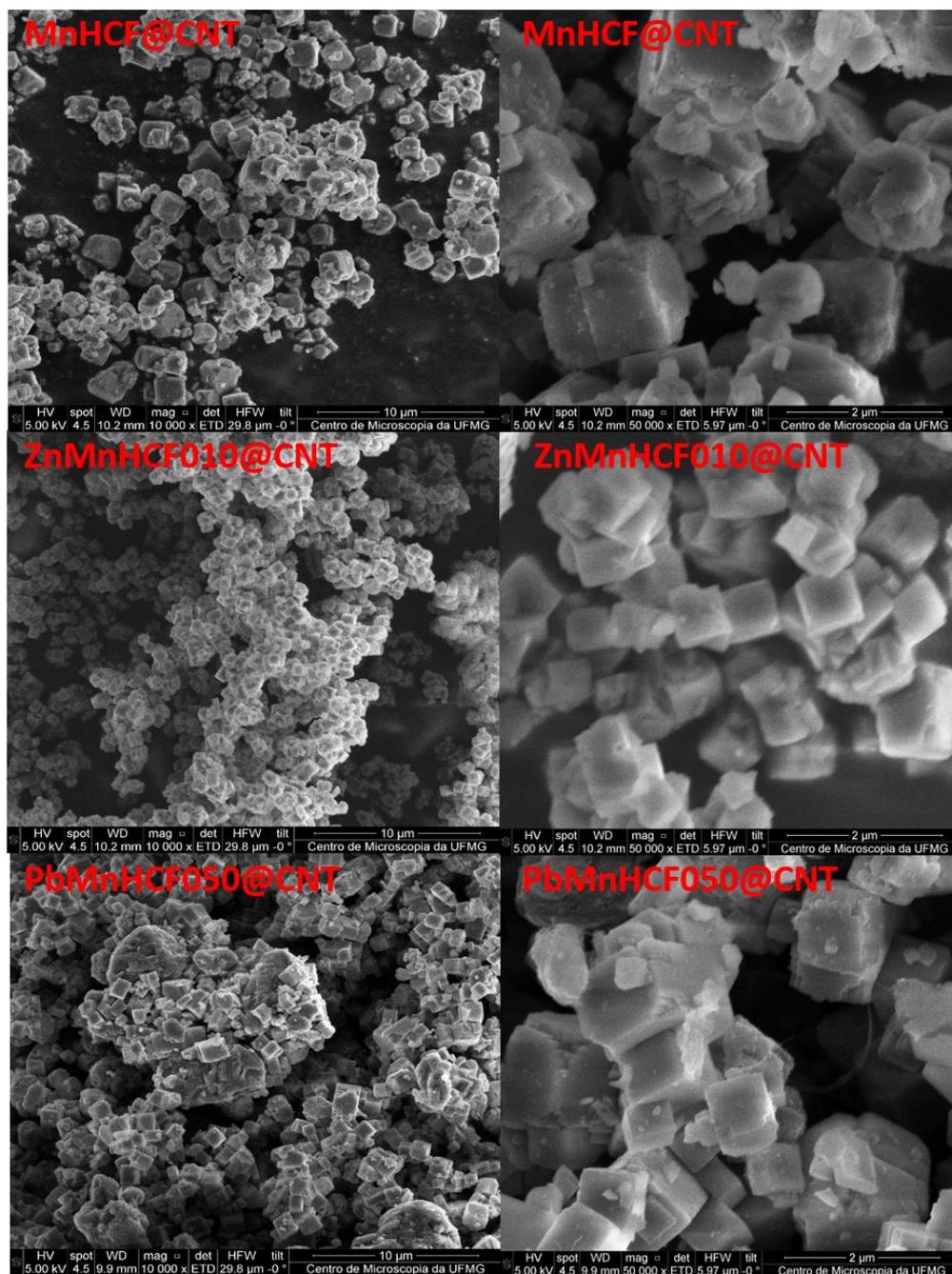


**Figura 4.25** - Análise termogravimétrica em gás nitrogênio até 800 °C para (A) MnHCF e MnHCF@CNT; (B) ZnMnHCF010 e ZnMnHCF010@CNT; (C) PbMnHCF050 e PbMnHCF050@CNT.

A formação do compósito levou a ocorrência de dois processos de perdas de massa. O primeiro, que termina próximo a 200 °C, está associado a perda de

moléculas de água da estrutura (adsorvida, coordenação e intersticial). Em seguida, o próximo evento de perda de massa se inicia a 400 °C, e está relacionado a decomposição do material. A formação do compósito levou a uma pequena redução da concentração de água para o material de MnHCF, de 5,6 para 5,2%. Para ZnMnHCF010 e PbMnHCF050, não houve alteração, com valores de 5,1 e 5,0%, respectivamente.

A estrutura, morfologia e composição dos materiais foram investigadas por microscopia eletrônica. A **Figura 4.26** mostra as imagens de MEV para os compósitos MnHCF@CNT, ZnMnHCF010@CNT e PbMnHCF050@CNT. Todos os materiais sintetizados exibem partículas micrométricas com geometria cúbica, com diâmetros de até 2 µm, em conformidade com resultados encontrados na literatura [68]. Os materiais MnHCF@CNT e, em maior extensão, o PbMnHCF050@CNT, apresentaram distribuição heterogênea em morfologia e tamanho de partículas médio de 1,4 e 1,2 µm, respectivamente. O ZnMnHCF010@CNT, por outro lado, apresentou uma distribuição mais homogênea no tamanho e morfologias partículas, com facetamento cúbico e tamanho médio de 0,8 µm. Não é possível avaliar a presença dos nanotubos de carbono nas amostras, possivelmente devido à sua baixa concentração. Contudo, seu efeito no aumento da condutividade eletrônica é observado e será discutido a frente.



**Figura 4.26** – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos sintetizados.

A **Figura 4.27** contém os mapas de EDS correspondentes aos materiais sintetizados. Como esperado, observa-se uma distribuição homogênea de Mn, Zn e Pb nos materiais MnHCF@CNT, ZnMnHCF010@CNT e PbMnHCF050@CNT,

respectivamente. A distribuição de ferro também se encontra presente de forma homogênea em todas as amostras, mostrando que o processo de síntese dos materiais foi bem-sucedido.

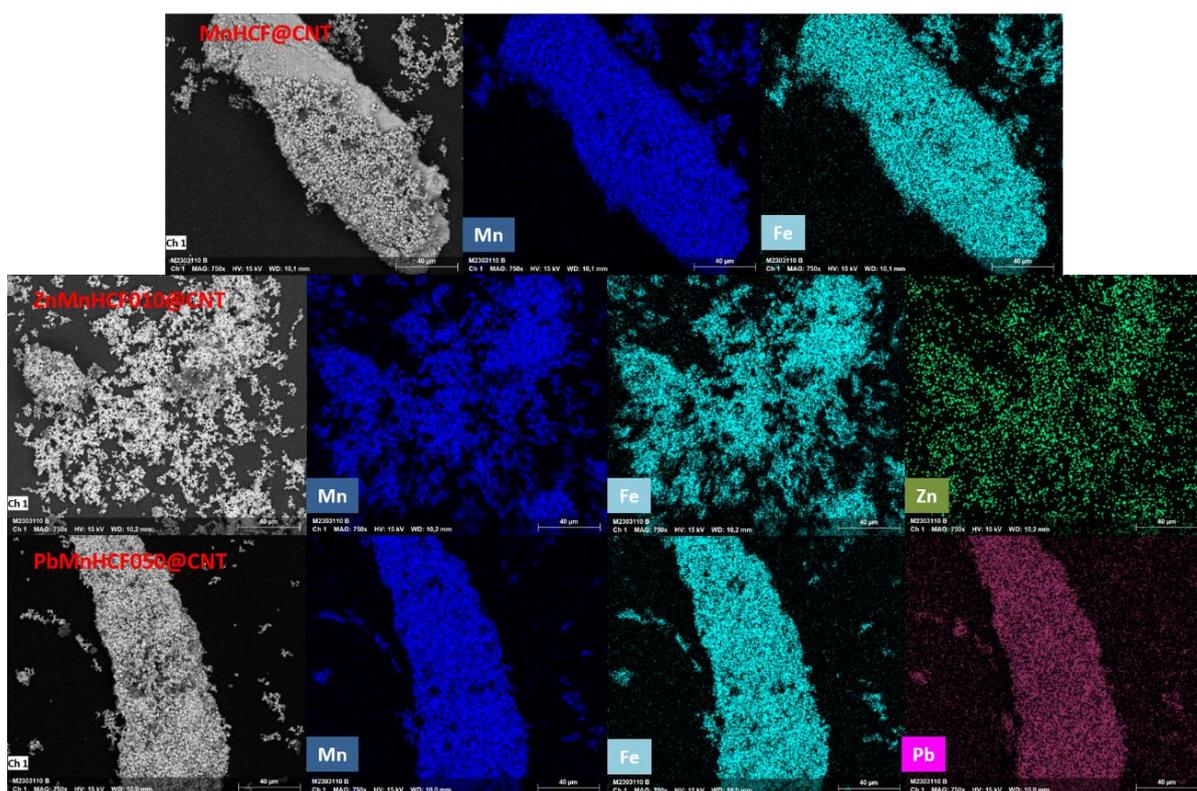


Figura 4.27 – Mapeamento químico (EDS) dos compostos sintetizados.

Para analisar se o efeito da adição de nanotubos foi eficaz para aumentar a condutividade eletrônica dos materiais, a medida de condutividade foi determinada pela técnica de sonda 4-pontas, os valores encontram-se na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Valores de condutividade para os materiais sintetizados.

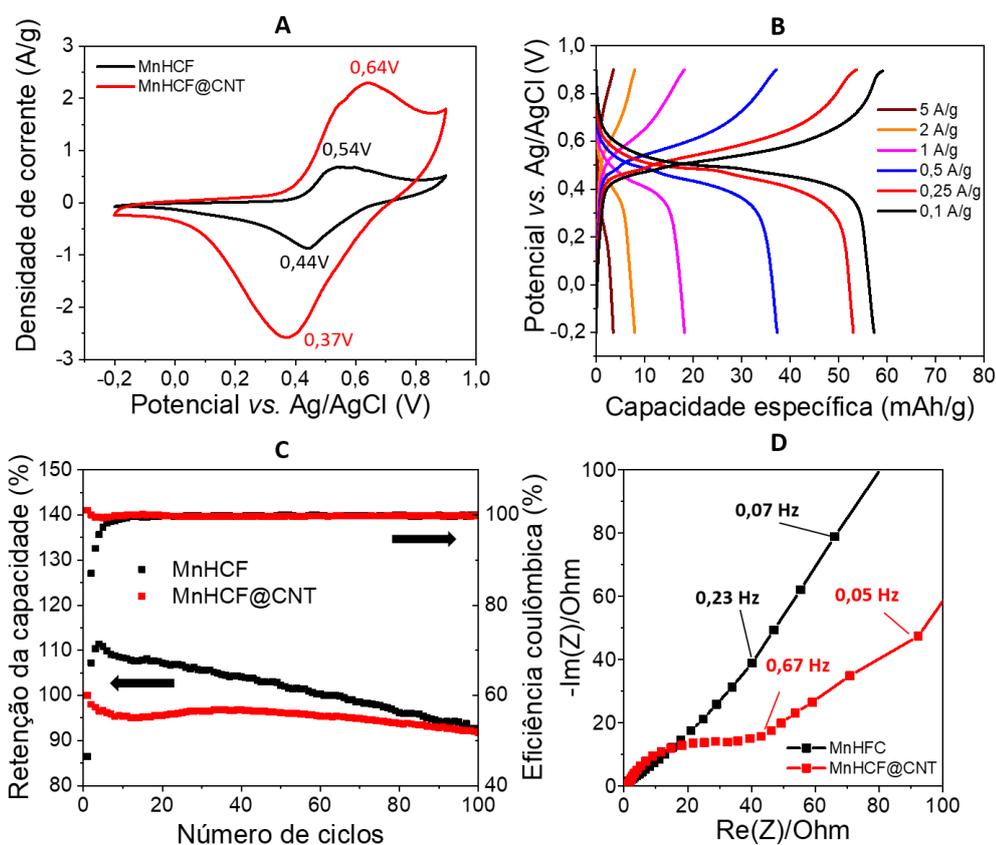
Material	Condutividade (S/cm)
MnHCF	$1,5 \times 10^{-9}$
MnHCF@CNT	$2,5 \times 10^{-9}$
ZnMnHCF010	$2,8 \times 10^{-8}$
ZnMnHCF010@CNT	$1,6 \times 10^{-7}$
PbMnHCF050	$3,0 \times 10^{-8}$
PbMnHCF050@CNT	$1,2 \times 10^{-3}$

A formação do compósito, mesmo em pequena quantidade, foi capaz de formar uma rede condutora eficaz entre as partículas contribuindo para possivelmente um melhor desempenho eletroquímico dos materiais.

A caracterização dos materiais indicou que a formação dos compósitos associada a substituição parcial de Mn por outro metal bivalente possibilitou um aumento da condutividade eletrônica dos materiais. Diante disso, os materiais foram submetidos a testes eletroquímicos, inicialmente em células de três eletrodos.

#### 4.4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS MNHCF@CNT, ZNMNHCF010@CNT E PBMNHCF050@CNT

Inicialmente o compósito MnHCF@CNT foi caracterizado por voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 10 mV/s. A **Figura 4.28A** mostra o efeito da adição de nanotubo de carbono ao material MnHCF em eletrólito de  $\text{NaClO}_4 + \text{MnCl}_2$ .



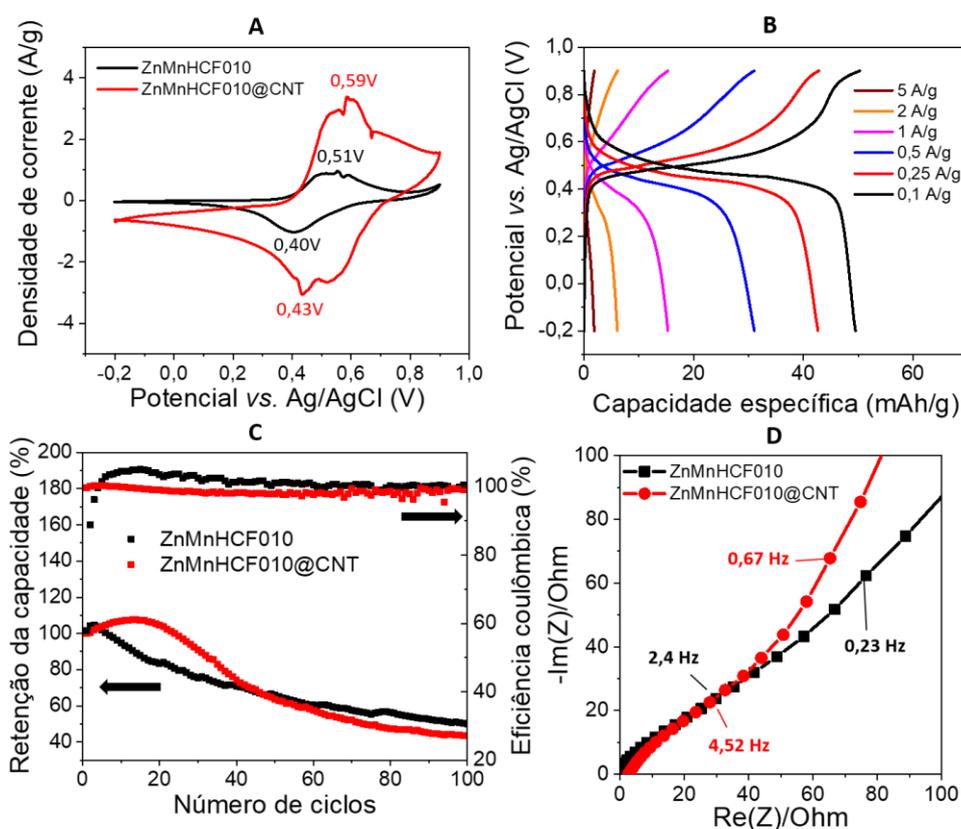
**Figura 4.28** - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente de MnHCF@CNT; (C) Efeito da formação do composto na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist de MnHCF e MnHCF@CNT.

O primeiro efeito observado pela adição de nanotubos ao MnHCF corresponde a um crescimento significativo da área do voltamograma, na **Figura 4.28A**. O aumento da condutividade faz com que o processo redox do ferro seja amplificado, pois elétrons são capazes de fluir entre o material e o coletor de corrente sem que ocorra um acúmulo de carga em sua superfície e prejudique a difusão de íons sódio nos canais de MnHCF. Este efeito é visto pela C/D galvanostática, presente na **Figura 4.28B**. Há, com a adição de nanotubo de carbono, um aumento nos valores de capacidade específica somente em densidades menores de 1 A/g, apresentando um aumento da capacidade de 27,6% a 0,1 A/g (57,3 mAh/g) e uma redução de 45,9% em 5 A/g (3,5 mAh/g). A 1 A/g, os valores foram similares, com o MnHCF@CNT apresentando 18,2 mAh/g (contra 19,8 para MnHCF). De forma similar, a retenção da capacidade

específica após 100 ciclos de C/D foi igual para os dois materiais, de 92%, com eficiência coulômbica de 100%, como mostra a **Figura 4.28C**. Contudo, o comportamento de cada material ao longo da ciclagem foi diferente, com o MnHCF@CNT exibindo uma pequena queda de capacidade nos primeiros 10 ciclos e então mantendo essa capacidade aproximadamente constante nos outros 90. Por outro lado, o MnHCF apresenta um aumento na capacidade nos 4 primeiros ciclos, porém sua perda de capacidade entre ciclos é mais acentuada no restante da ciclagem. Portanto, em testes de C/D com mais de 100 ciclos, o MnHCF@CNT apresenta indícios de possuir um melhor desempenho.

Por fim, A **Figura 4.28D** traz o diagrama de Nyquist e o efeito da formação de compósito na resistência a transferência de carga. Houve um aumento na  $R_{ct}$  do compósito, para 44,3  $\Omega$ . O aumento deve-se a presença de grupos oxigenados do nanotubo de carbono, que apresentam processos pseudocapacitivos envolvendo transferência de carga.

A adição de nanotubos de carbono se mostrou uma boa estratégia para aumentar a capacidade específica de MnHCF. Portanto, a seguir será estudada a influência do nanotubo no material ZnMnHCF010, com os resultados presentes na **Figura 4.29**.

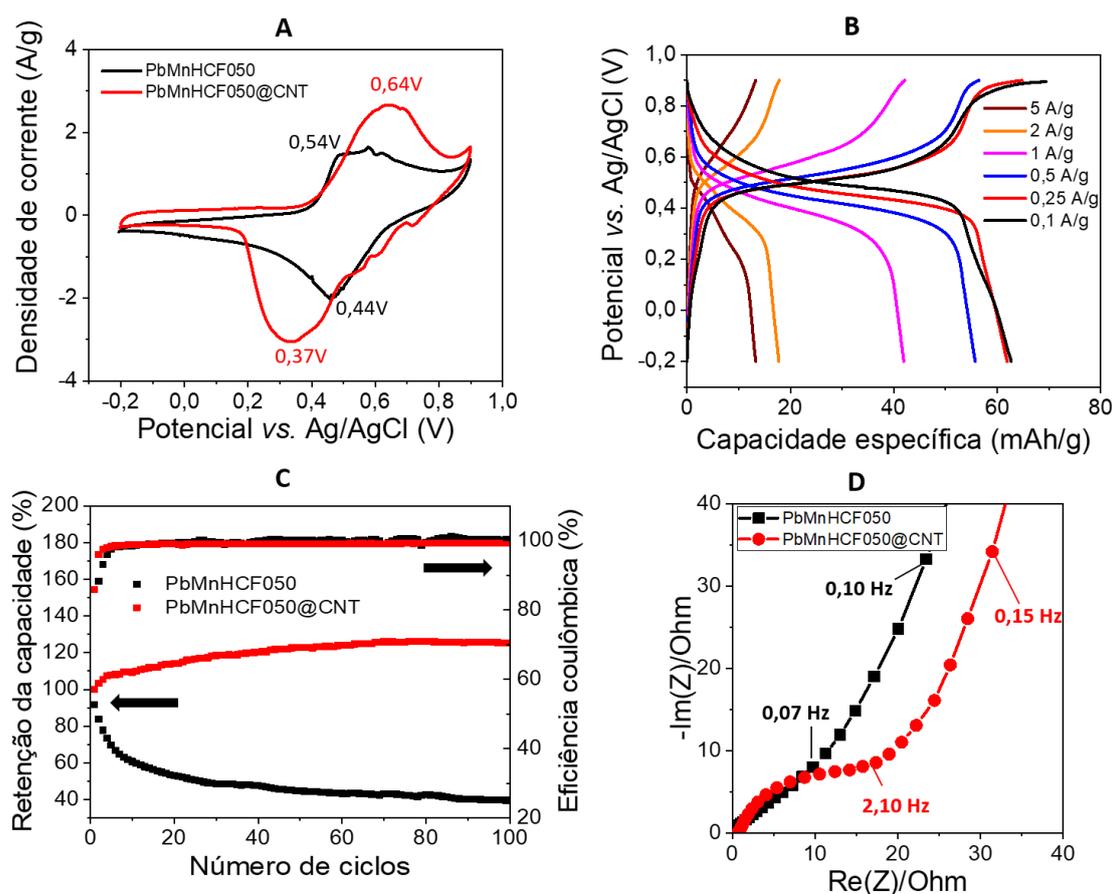


**Figura 4.29** - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente de ZnMnHCF010@CNT; (C) Efeito da formação do composto na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist de ZnMnHCF010 e ZnMnHCF010@CNT.

O mesmo efeito observado com MnHCF@CNT é também visto com ZnMnHCF@CNT em sua voltametria cíclica, presente na **Figura 4.29A**. Há um aumento significativo nos valores de densidade de corrente do voltamograma, indicando maior intensidade do processo redox de Fe. O aumento da área está associado a uma maior capacidade de ZnMnHCF010@CNT armazenar energia. A C/D também confirma um aumento de capacidade específica em todas as densidades de corrente, de 86,6% a 0,1 A/g (44,9 mAh/g) e de 17,8% a 5 A/g (1,85 mAh/g), presente na **Figura 4.29B**. Desta forma, a formação de composto favoreceu o material principalmente em baixas densidades de corrente. O resultado em ciclagem trouxe que nos primeiros 40 ciclos, a retenção de capacidade do composto foi superior à de ZnMnHCF010, **Figura 4.29C**. No 13º ciclo, a retenção para o composto foi de

107,5% (contra 90,5% para ZnMnHCF010). Contudo, diferente do caso com MnHCF@CNT, a retenção da capacidade específica após 100 ciclos de C/D apresentou uma pequena queda com a adição de nanotubos de carbono, de 50 para 43%, com eficiência coulômbica de 99%. A perda de capacidade apresentada pode estar associada ao alto valor de  $R_{ct}$ , de  $79,4 \Omega$ , **Figura 4.29D**. Desta forma, a alta  $R_{ct}$ , comparável ao do material sem nanotubos, pode ter impactado no seu desempenho em ciclagem, mesmo com um aumento de condutividade.

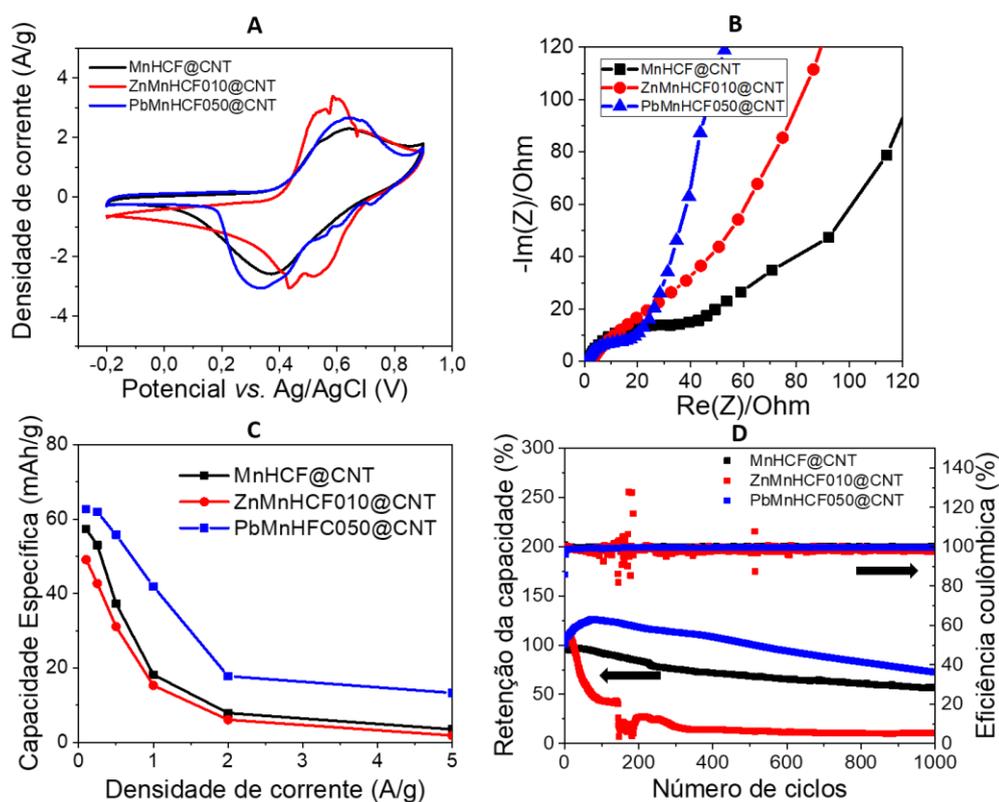
Por fim, o compósito foi preparado com o material PbMnHCF050 para investigar as propriedades e comportamentos da influência da adição de CNT. A **Figura 4.30** apresenta os resultados obtidos.



**Figura 4.30** - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Curvas de C/D em diferentes densidades de corrente de PbMnHCF050@CNT; (C) Efeito da formação do compósito na retenção da capacidade após 100 ciclos de C/D a 1 A/g; (D) Diagrama de Nyquist de PbMnHCF050 e PbMnHCF050@CNT.

O aumento da condutividade eletrônica que o nanotubo de carbono traz ao PbMnHCF050 é evidente nos resultados de C/D e ciclagem. Inicialmente, nos voltamogramas presentes na **Figura 4.30A**, há um aumento significativo nas densidades de corrente do processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Este efeito foi observado também em MnHCF@CNT. No entanto, há uma piora na reversibilidade eletroquímica, evidenciada pelo distanciamento entre o par de picos, similar ao resultado de MnHCF@CNT. Os resultados obtidos em C/D, presente na **Figura 4.30B**, trazem um crescimento na capacidade específica com a adição de nanotubo de carbono, de 32,8% a 0,1 A/g e um aumento de 309% em 5 A/g. Contudo, apesar do excelente ganho de capacidade em altas densidades de corrente, o principal benefício da formação de compósito para o PbMnHCF050 está no seu desempenho em ciclagem, **Figura 4.30C**. A retenção da capacidade específica após 100 ciclos de C/D aumentou de 39,6% para 125,3%, tendo apresentado um aumento na capacidade nos 100 primeiros ciclos. Este aumento deve-se a uma acomodação da estrutura, possivelmente, devido à substituição de íons potássio na estrutura ( $\text{K}_x\text{PbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) por sódio durante a ciclagem de maneira mais eficaz do que visto com os outros materiais sintetizados. Por fim, a **Figura 4.30D** traz o diagrama de Nyquist para avaliar o efeito da formação de compósito nas resistências de PbMnHCF050. Aqui percebe-se o mesmo efeito observado nos outros compósitos, com aumento da  $R_{ct}$  para 19,3. Porém, o aumento foi inferior ao apresentado nos outros compósitos, indicando que o aumento significativo da condutividade deve ter reduzido a  $R_{ct}$  de PbMnHCF.

Vimos que o aumento da condutividade foi fundamental para todos os compósitos possuírem uma melhora no desempenho eletroquímico, através da redução da resistência à transferência de carga. Para determinar o melhor material de eletrodo a ser utilizado na construção do supercapacitor híbrido, os resultados obtidos com compósitos foram resumidos na **Figura 4.31** para uma melhor visualização.



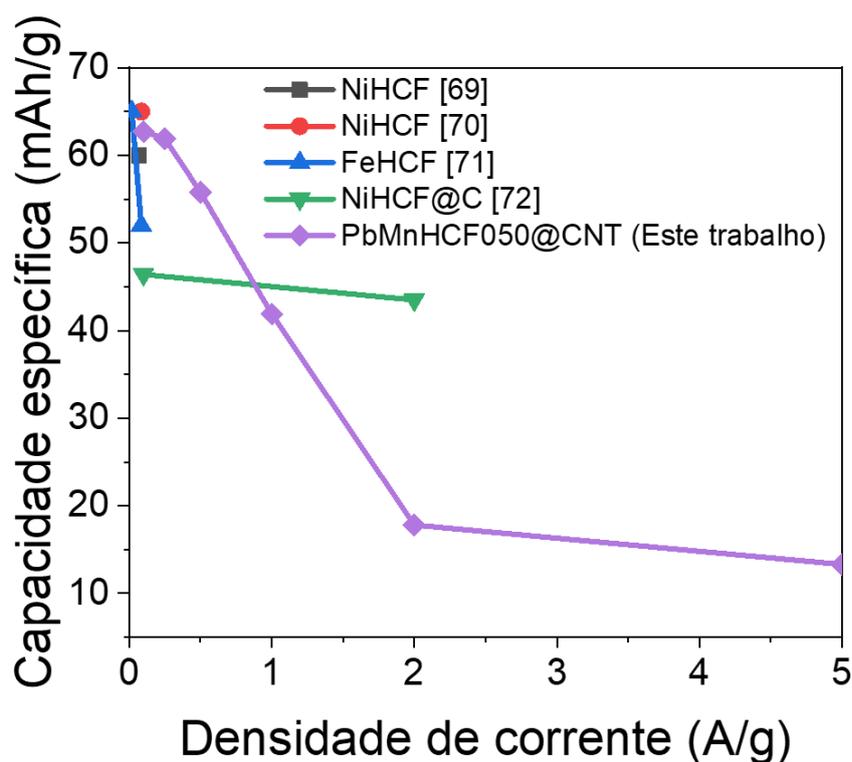
**Figura 4.31** - (A) Voltametria cíclica a 10 mV/s (B) Diagrama de Nyquist de MnHCF@CNT, ZnMnHCF010@CNT e PbMnHCF050@CNT (C) rate capability dos compósitos; (D) Efeito da adição do aditivo na retenção da capacidade após 1000 ciclos de C/D a 1 A/g.

A voltametria cíclica foi conduzida para cada material a uma taxa de varredura de 10 mV/s, conforme ilustrado na **Figura 4.31A**. Nota-se que a intensidade dos picos foi similar para todos os materiais, a diferença encontra-se no  $\Delta E$ , com ordem crescente para os materiais ZnMnHCF010@CNT < MnHCF@CNT < PbMnHCF050@CNT. Apesar de apresentarem a melhor reversibilidade, um comportamento diferente foi observado com as resistências à transferência de carga dos materiais, na **Figura 4.31B**. Os espectros trazem um comportamento inverso, com a Rct seguindo a ordem crescente para os materiais PbMnHCF050@CNT < MnHCF@CNT < ZnMnHCF010@CNT. O ZnMnHCF@CNT que exibiu as maiores resistências foi impactado negativamente em relação aos outros materiais, como indicado na **Figura 4.31C**. O PbMnHCF@CNT foi o material com os maiores valores de capacidade específica em qualquer densidade de corrente e melhor *rate capability*

de todos os materiais. Isto é atribuído ao alto valor de condutividade eletrônica e ao aumento do volume de sua célula unitária, capaz de difundir e acomodar íons sódio com maior facilidade. A avaliação do desempenho em ciclagem a 1 A/g (**Figura 4.31D**) foi realizada, desta vez, por 1000 ciclos de carga e descarga. A substituição com zinco levou a um pobre desempenho de ZnMnHCF010@CNT, capaz de reter apenas 10,4% de sua capacidade inicial e eficiência coulômbica de 99%. Desta forma, a substituição de zinco em MnHCF e a formação do compósito não foi capaz de melhorar sua *rate capability* nem desempenho em ciclagem. Isto porque os efeitos positivos da formação de compósito só foram significativos em baixas densidades de corrente.

O MnHCF@CNT apresentou uma retenção da capacidade de 56,7% e eficiência coulômbica de 100%. O material apresenta uma perda mais acentuada nos 240 primeiros ciclos de carga e descarga, de 21,4%, e em seguida a taxa de retenção entre ciclos aumenta e perde mais 21,9% até o milésimo ciclo. O PbMnHCF050@CNT obteve a maior retenção da capacidade, de 72,5% e eficiência coulômbica de 100%. A retenção da capacidade mostrou uma relação com os resultados obtidos Rct na EIE, indicando que influenciam o comportamento em ciclagem e *rate capability* dos materiais.

A **Figura 4.32** compara os valores obtidos com PbMnHCF050@CNT com outros PBAs da literatura que possuem apenas um íon de metal de transição eletroquimicamente ativo e em eletrólitos aquosos para baterias de íon sódio.



**Figura 4.32** – Comparação dos resultados de PbMnHCF@CNT com outros PBAs da literatura.

Percebe-se que todos os materiais convergem para valores próximos a 65 mAh/g em baixas densidades de corrente, que é próximo da capacidade específica teórica dos respectivos materiais. Nesta condição, o PbMnHCF050@CNT apresenta valores próximos ao da literatura em eletrólito aquoso e em altas densidades ainda é capaz de demonstrar bons resultados em relação aos outros materiais.

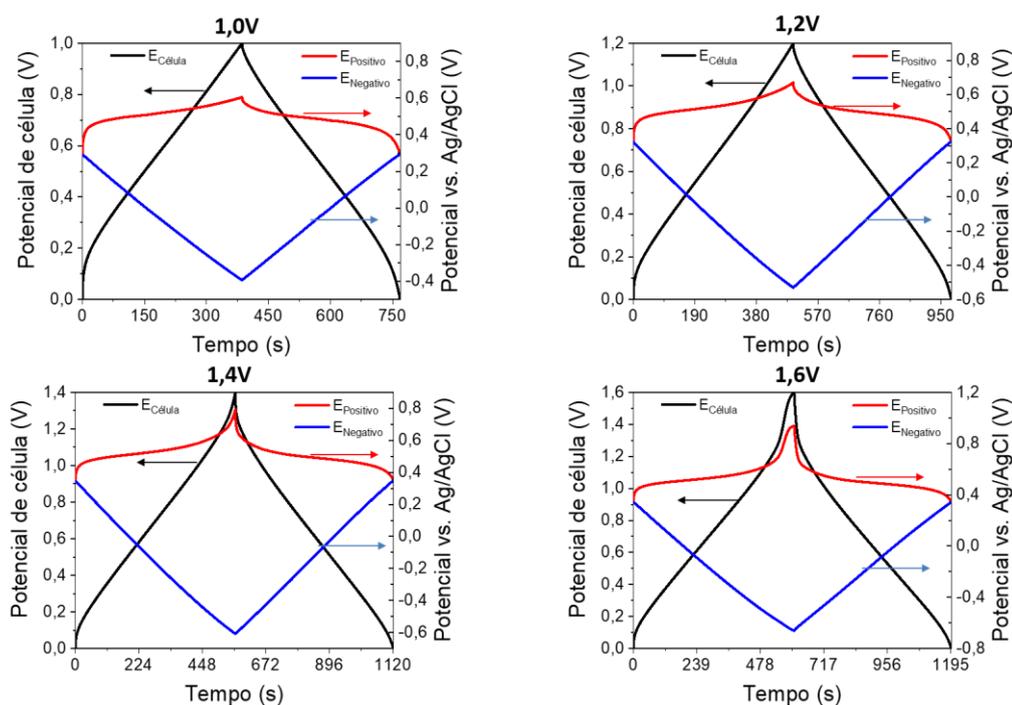
Através da análise dos resultados desta seção, chegou-se à conclusão de que o PbMnHCF050@CNT é o material sintetizado com melhor desempenho eletroquímico. Essa constatação orientou a próxima fase do estudo, que envolveu a fabricação de supercapacitores híbridos. Nestes dispositivos, o eletrodo positivo foi composto pelos materiais MnHCF@CNT e PbMnHCF050@CNT, enquanto o eletrodo negativo foi construído com carvão ativado, ambos imersos em um eletrólito composto por  $\text{NaClO}_4 + \text{MnCl}_2$ . Essa abordagem visa otimizar a performance e a eficiência do

supercapacitor, explorando as propriedades distintas desses materiais em uma configuração híbrida.

#### **4.5 MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO SUPERCAPACITOR HÍBRIDO MNHCF@CNT//CA**

Os materiais MnHCF@CNT e PbMnHCF050@CNT sintetizado exibiram características eletroquímicas notáveis quando avaliado em uma célula de três eletrodos, revelando processos de inserção/extração de sódio reversíveis. As capacidades específicas observadas estão em consonância com dados teóricos e resultados de síntese previamente documentados, sugerindo a viabilidade do material para aplicação em supercapacitores híbridos. Estes supercapacitores podem ser testados com sucesso utilizando um sistema de eletrólito aquoso composto por NaClO<sub>4</sub> (1 mol/L) + MnCl<sub>2</sub> (0,1 mol/L). A próxima seção abordará o desempenho eletroquímico de supercapacitores híbridos do tipo bateria, onde o PbMnHCF050@CNT será empregado como eletrodo positivo, em conjunto com carvão ativado (CA) como eletrodo negativo, operando à temperatura ambiente. Para comparação, um supercapacitor híbrido também foi produzido com o material MnHCF@CNT. Não foi construído um híbrido com o material ZnMnHCF010@CNT devido ao baixo desempenho em célula de três eletrodos em comparação aos materiais MnHCF@CNT e PbMnHCF050@CNT.

Para reforçar, o desempenho do eletrodo positivo, composto de MnHCF@CNT foi avaliado em células completas contendo carvão ativado como eletrodo negativo e NaClO<sub>4</sub> (1 mol/L) + MnCl<sub>2</sub> (0,1 mol/L) como eletrólito. A nomenclatura para este supercapacitor foi MnHCF@CNT//CA. A célula foi testada em quatro janelas diferentes, 1,0 V, 1,2 V, 1,4 V e 1,6 V na densidade de corrente de 0,1 A/g. A **Figura 4.33** apresenta as curvas de carga e descarga para MnHCF@CNT//CA nas diferentes janelas.



**Figura 4.33** – C/D galvanostática a 0,1 A/g de MnHCF@CNT//CA em diferentes janelas de trabalho.

A curvas de C/D para o supercapacitor híbrido de MnHCF@CNT//CA mostram um comportamento similar em todas as janelas. O eletrodo positivo apresenta um platô próximo ao potencial de 0,5 V vs. Ag/AgCl, representando o potencial do par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Ou seja, este perfil indica que o eletrodo positivo opera por processos faradáicos. Por outro lado, um comportamento diferente é observado com o eletrodo negativo de carvão ativado, em que o perfil triangular, característico de formação de dupla-camada elétrica, é apresentado pelo material. O perfil da célula uma combinação dos eletrodos, com um perfil triangular distorcido devido à contribuição faradáica do eletrodo positivo. Portanto, o dispositivo híbrido, que funciona com dois mecanismos de armazenamento de energia diferentes, foi construído com sucesso. A **Tabela 4** traz os parâmetros para a célula para cada janela.

**Tabela 4** – Parâmetros de célula de MnHCF@CNT//CA a 0,1 A/g.

Janela	Capacitância de célula (F/g)	Capacitância positivo (F/g)	Capacitância negativo (F/g)	Efic. Coulômbica (%)	Eficiência Energética (%)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
1,0V	40,2	424,7	83,9	98,9	88,6	5,6	52,3
1,2V	40,3	400,7	86,9	98,8	88,6	8,0	59,3
1,4V	35,6	245,4	88,6	98,7	88,0	9,6	62,4
1,6V	30,2	155,8	88,2	97,5	84,1	10,7	65,2

Os resultados obtidos na tabela 4.1 indicam que os parâmetros de célula como capacitância de célula, eficiência coulômbica e eficiência energética foram praticamente iguais nas janelas de 1,0 e 1,2V. As principais diferenças são a queda da capacitância do eletrodo positivo com o aumento da janela, de 424,7 para 400,7 F/g, e o aumento da capacitância do negativo, de 83,9 para 86,9 F/g. O maior valor de capacitância de célula foi obtido na janela de 1,2V, de 40,3 F/g. Nesta janela, a eficiência coulômbica foi de 98,8% com eficiência energética de 88,6% e naturalmente apresenta um ganho de densidade de energia e potência em relação a 1,0 V, de 8,0 Wh/kg e 59,3 W/kg, respectivamente. O aumento da janela para 1,4 e 1,6 V levam a uma pequena redução da eficiência coulômbica e energética, mas uma perda mais acentuada da capacitância de célula e dos eletrodos. Vê-se também que o aumento da janela para 1,6V não permite que o platô referente ao processo de  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  seja observado e contribua com a capacitância de célula, confirmando que os estudos em três eletrodos foram suficientes para estudar o comportamento eletroquímico do material. Desta forma, optou-se por realizar o restante da caracterização eletroquímica dos supercapacitores híbridos de MnHCF@CNT e PbMnHCF@CNT na janela de 1,2 V.

Após determinar que a melhor janela de trabalho é 1,2V, foi realizado uma caracterização em diferentes densidades de corrente. As curvas de C/D para cada densidade estão presentes na **Figura 4.34**. A seguir, a **Tabela 5** traz os resultados obtidos em cada densidade.

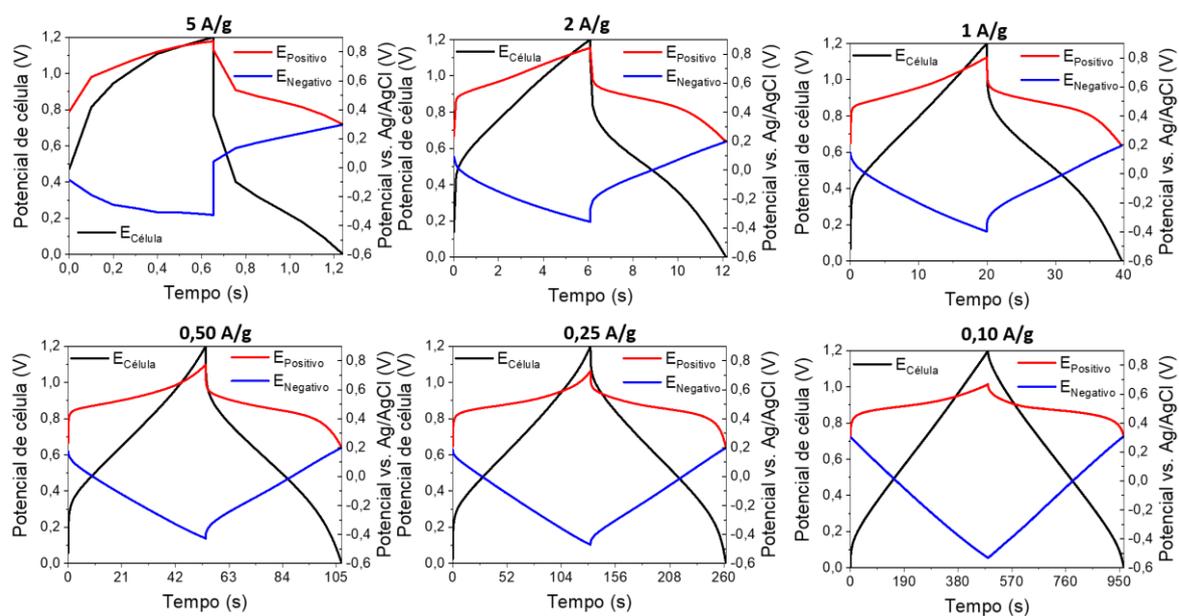


Figura 4.34 – C/D galvanostática de MnHCF@CNT//CA em diferentes densidades de corrente.

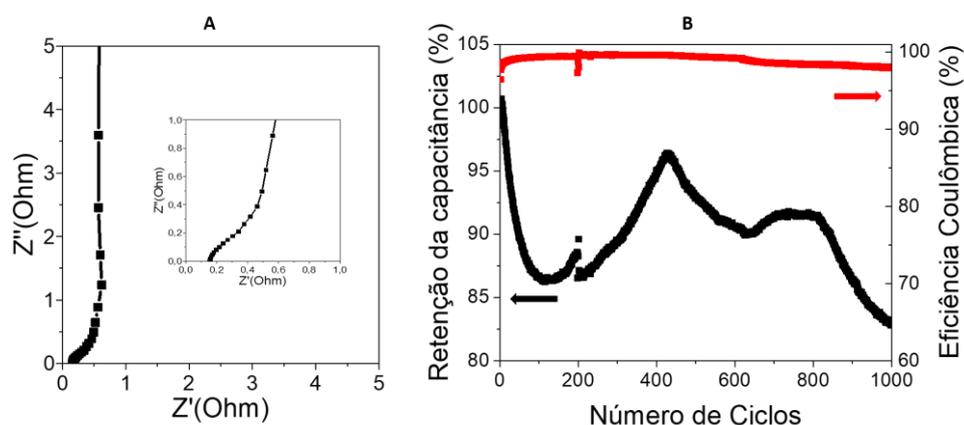
Tabela 2 – Parâmetros de célula de MnHCF@CNT//CA em diferentes densidades de corrente.

Densidade de corrente (A/g)	Capacitância de célula (F/g)	Capacitância positivo (F/g)	Capacitância negativo (F/g)	Efic. Coulômbica (%)	Eficiência energética (%)	RSE ( $\Omega$ )	E (Wh/kg)	P (W/kg)
5	2,7	11,8	13,7	90,1	24,9	10,2	0,2	1379,3
2	9,0	47,2	31,5	99,2	49,7	6,9	1,5	870,6
1	14,8	87,6	45,3	99,0	61,3	6,6	2,7	491,7
0,5	21,3	139,4	58,8	98,7	70,3	12,2	3,9	263,3
0,25	27,4	199,9	69,4	98,2	81,1	10,9	5,3	146,1
0,1	33,9	288,3	76,8	96,8	87,6	8,71	6,7	64,1

A Figura 4.34 mostra que os diferentes mecanismos de armazenamento de energia discutidos previamente para cada eletrodo são mais acentuados em baixas densidades de corrente. Em altas densidades, os eletrodos positivo e negativo têm comportamento similares nas curvas, resultando em capacitâncias praticamente

iguais para ambos. A 5 A/g, por exemplo, o eletrodo positivo apresenta processos muito resistivos, com o platô referente ao processo de oxidação/redução de Fe pouco acentuado em sua C/D mostrando que não é capaz de inserir sódio apropriadamente em sua estrutura. Na menor densidade, a célula apresenta a maior capacitância de célula, de 33,9 F/g com retenção de 8,3% com o aumento para 5 A/g. Nesta condição, a capacitância do eletrodo positivo (288,3 F/g) é 375% maior que a do negativo (76,8 F/g).

Foram conduzidos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica em dois eletrodos, além de uma análise sobre a retenção da capacitância celular após 1000 ciclos de carga e descarga. A célula demonstrou uma baixa resistência à transferência de carga, de apenas 0,50  $\Omega$  (**Figura 4.35A**). O baixo valor de resistência refletiu em um alto desempenho em ciclagem. A **Figura 4.35B** exibe as curvas de variação da capacitância da célula com a ciclagem (1000 ciclos de carga/descarga) a 1 A/g. Uma avaliação de 1000 ciclos tem sido bastante utilizada na literatura para sistemas híbridos contendo um eletrodo de PBA. A célula apresenta valores de capacitância de célula que oscila ao longo da ciclagem, perdendo cerca de 15% de sua capacitância nos primeiros 100 ciclos. Em seguida a capacitância aumenta até o 400° ciclo e volta a cair, retraindo 83% de sua capacitância inicial ao final da ciclagem, com eficiência coulômbica de 98%.

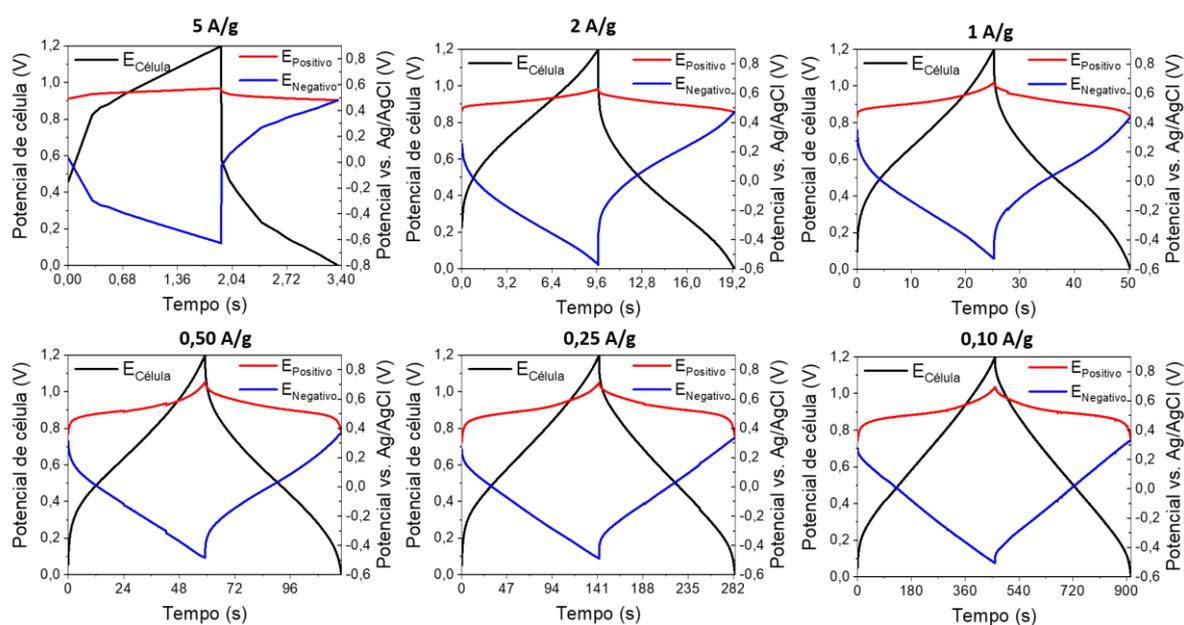


**Figura 4.35** – (A) Diagrama de Nyquist em dois eletrodos de MnHCF@CNT//CA (B) Retenção da capacitância em 1000 ciclos de C/D a 1 A/g.

O supercapacitor híbrido de MnHCF@CNT//CA se mostrou um dispositivo promissor, com retenção da capacitância de célula considerável. Portanto, na próxima seção, será realizada a construção do supercapacitor híbrido com o material PbMnHCF050@CNT e será avaliado o efeito da substituição com chumbo no desempenho do supercapacitor híbrido.

#### 4.6 MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO SUPERCAPACITOR HÍBRIDO PbMnHCF050@CNT//CA

O desempenho de PbMnHCF050@CNT foi avaliado célula completa com carvão ativado como eletrodo negativo e 1 mol/L NaClO<sub>4</sub> + 0,1 mol/L MnCl<sub>2</sub>. Como discutido anteriormente, a janela utilizada foi de 1,2 V, considerando a melhor janela já confirmada para o sistema híbrido contendo MnHCF@CNT//CA. A caracterização da célula foi realizada em diferentes densidades de corrente e as curvas de C/D encontram-se presentes na **Figura 4.36** e os parâmetros de célula na **Tabela 6**.



**Figura 4.36** – C/D galvanostática de PbMnHCF050@CNT//CA em diferentes densidades de corrente.

**Tabela 3** – Parâmetros de célula de PbMnHCF050@CNT//CA em diferentes densidades de corrente.

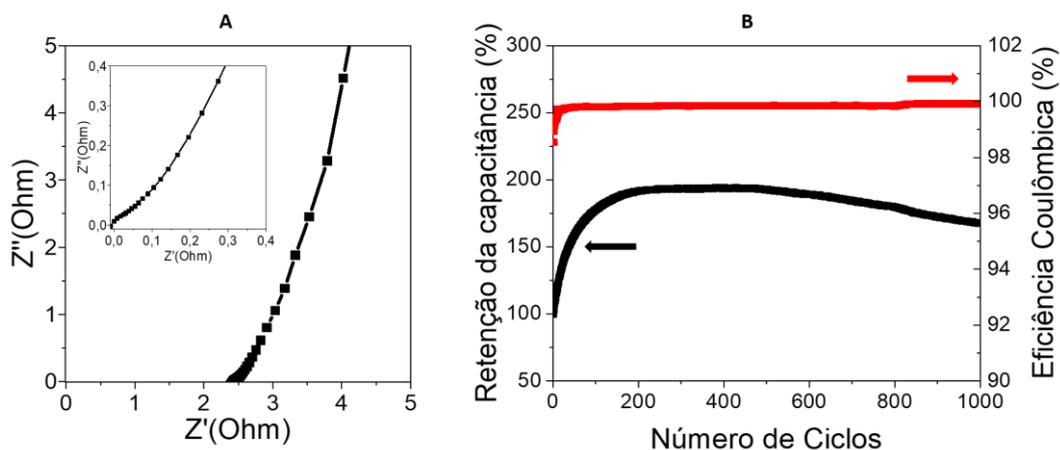
Densidade de corrente (A/g)	Capacitância de célula (F/g)	Capacitância positivo (F/g)	Capacitância negativo (F/g)	Efic. Coulômbica (%)	Eficiência energética (%)	RSE ( $\Omega$ )	E (Wh/kg)	P (W/kg)
5	9,0	197,1	15,7	76,1	16,0	21,2	0,4	1038,6
2	15,7	324,6	27,6	99,7	47,4	19,2	2,1	772,7
1	19,4	298,9	36,2	99,7	63,7	16,2	3,3	472,3
0,5	23,7	265,4	47,9	99,4	73,8	17,9	4,3	264,7
0,25	30,4	320,8	62,4	98,8	76,4	45,9	5,4	138,1
0,1	38,3	414,5	78,7	98,8	83,3	53,6	7,3	57,4

Vemos um perfil similar ao de MnHCF@CNT//CA nas curvas de C/D para o supercapacitor PbMnHCF050@CNT//CA. O eletrodo positivo opera por processos faradáicos, com um platô próximo a 0,5V representando o potencial do par redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Como discutido anteriormente, o eletrodo negativo de carvão ativado exibe um perfil triangular, indicando a formação de dupla-camada elétrica. Portanto, o dispositivo construído possui dois mecanismos de armazenamento de energia distintos e funciona como um híbrido.

Em relação ao dispositivo construído com MnHCF@CNT, o PbMnHCF050@CNT//CA apresentou um melhor comportamento em altas densidades de corrente, com a presença de um platô no eletrodo positivo, indicando oxidação/redução de Fe associado a deinservação/inservação de íons sódio na estrutura do eletrodo. Isto é também observado pela capacitância do eletrodo positivo, que sofreu um aumento de quase 17 vezes em relação ao MnHCF (5 A/g), com o eletrodo negativo mantendo praticamente a mesma capacitância. Isto mostra que o alto desempenho observado em célula de três eletrodos de PbMnHCF050@CNT em altas densidades de corrente (capacidade 380% maior em relação a MnHCF@CNT) impactou fortemente o desempenho do supercapacitor híbrido. Na maior densidade, a presença do eletrodo de PbMnHCF refletiu em um aumento de 333% na capacitância de célula do dispositivo em relação ao MnHCF@CNT//CA.

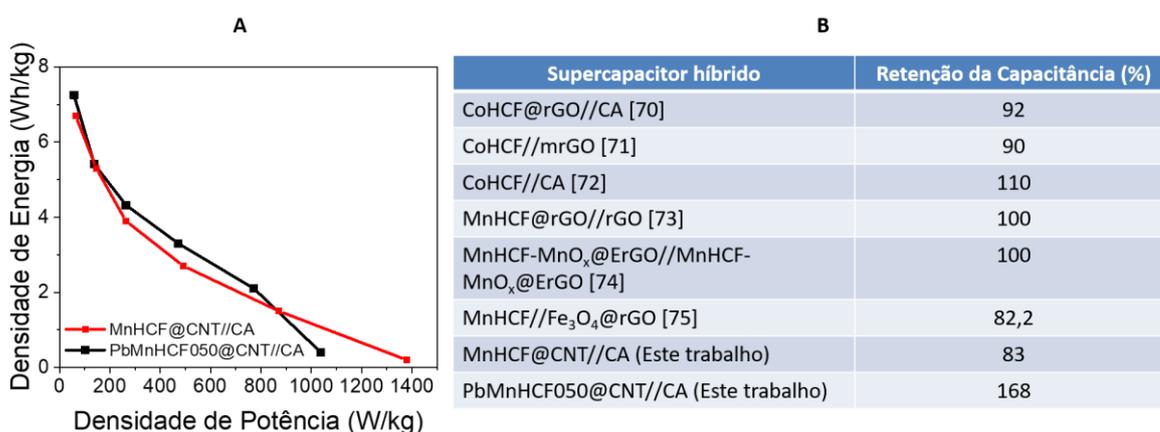
O SCH foi capaz de fornecer uma capacitância de célula de 38,3 F/g (0,1 A/g), com retenção de 23,5% com o aumento da densidade de corrente para 5 A/g. A 0,1 A/g, a célula obteve uma densidade de energia de 7,3 Wh/kg a uma densidade de potência de 57,4 W/kg. Além disso, houve um aumento na eficiência coulômbica para 98,8% e uma redução na eficiência energética para 83,3%. Em relação ao híbrido de MnHCF@CNT//CA houve uma melhora em diversos parâmetros, provando novamente a presença benéfica de Pb no eletrodo de MnHCF.

Foi realizado a espectroscopia de impedância eletroquímica em dois eletrodos e o estudo da retenção da capacitância de célula após 1000 ciclos de carga e descarga. A célula apresentou um pequeno valor de resistência a transferência de carga, de apenas 0,15  $\Omega$  (**Figura 4.37A**). Como visto em outras ocasiões, uma baixa Rct influencia positivamente a ciclabilidade do dispositivo. Em relação ao dispositivo de MnHCF@CNT, houve uma redução de mais da metade da resistência. Na ciclagem da célula completa (**Figura 4.37B**), foi observado um comportamento similar ao visto para PbMnHCF@CNT em célula de três eletrodos, mostrando uma forte influência do eletrodo positivo no desempenho em ciclagem do híbrido. Há um aumento considerável na capacitância (quase duas vezes) nos primeiros 250 ciclos de carga e descarga, atingindo 74% da capacitância de célula obtida a 0,1 A/g. O aumento de capacitância é também acompanhado de um aumento na eficiência energética (de 71 para 79%). Ao final da ciclagem, a capacitância foi 68% maior em relação ao primeiro ciclo, resultado de uma acomodação do sistema (como visto em célula de três eletrodos), com eficiência coulômbica de 100%.



**Figura 4.37** – (A) Diagrama de Nyquist em dois eletrodos de PbMnHCF050@CNT//CA (B) Retenção da capacitância em 1000 ciclos de C/D a 1 A/g.

A **Figura 4.38A** apresenta os gráficos de Ragone, que incluem dados dos híbridos construídos neste trabalho. Em **(B)**, destaca o desempenho em ciclagem de PbMnHCF050@CNT//CA com outros dispositivos híbridos com eletrodos de PBAs encontrados na literatura, mostrando que os sistemas confeccionados no presente trabalho são competitivos com os já reportados na literatura.



**Figura 4.38** – (A) Diagrama de Ragone dos híbridos construídos neste trabalho (B) Comparação da retenção da capacitância após 1000 ciclos de C/D com outros SCHs contendo PBAs da literatura.

Comparando as faixas de densidade de energia e potência alcançada pelos SCHs, a substituição do manganês por chumbo em MnHCF levou a um pequeno ganho de desempenho da célula. Esta melhora deve-se a fatores já discutidos como a alta condutividade de PbMnHCF050@CNT, maior volume de célula unitária e menor concentração de água em sua estrutura. Contudo, os resultados ficaram com valores baixos de densidade de energia quando comparados com híbridos da literatura. Por exemplo, Lu et al. (2015) construíram um híbrido com eletrodo positivo de MnHCF e eletrodo negativo de um compósito de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO em uma janela de 1,8V em eletrólito aquoso e teve densidade de energia de 43,2 Wh/kg e uma densidade de potência de 272,8 kW/kg [73]. Isto se deve a pequena janela de trabalho utilizada, que como visto no referencial bibliográfico, é um dos problemas enfrentados pelo eletrólito aquoso, e também ao baixo desempenho do eletrodo negativo de carvão ativado, que apresentou baixa capacitância específica. Apesar da baixa densidade de energia, o alto desempenho do SCH em ciclagem se sobressai em relação a outros dispositivos encontrados na literatura, como visto na tabela da **Figura 4.38B**, indicando que, com um ânodo mais adequado ao sistema, a célula pode apresentar um alto desempenho eletroquímico.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um supercapacitor híbrido constituído de um eletrodo positivo consistindo em um compósito de um análogo ao azul da Prússia, PbMnHCF@CNT, e carvão ativado como eletrodo negativo e comparado com o desempenho com o sistema contendo MnHCF@CNT.

O material de partida, MnHCF, foi sintetizado pelo método de co-precipitação. O material sintetizado a 50°C produziu melhores resultados em eletrólito aquoso de sulfato de lítio e foi caracterizada em outros eletrólitos. De forma inovadora, foi utilizado um eletrólito de perclorato de sódio contendo um aditivo de cloreto de manganês com o objetivo de impedir a lixiviação de manganês e consequente decomposição do material durante a ciclagem do material. O novo eletrólito foi capaz de aumentar a retenção de capacidade e aumentar a capacidade específica de MnHCF.

Com intuito de aumentar a estabilidade e condutividade de MnHCF, foi realizada substituições parciais (em diferentes proporções) de Mn por Zn e, pela primeira vez como eletrodo de bateria, de Pb. Dos materiais sintetizados, o que possui 50% de Pb substituindo Mn apresentou melhores resultados.

A etapa seguinte consistiu no desenvolvimento de compósitos com nanotubos de carbono funcionalizados com os melhores materiais: MnHCF, ZnMnHCF010 e PbMnHCF050. Dentre eles, o PbMnHCF050@CNT apresentou maiores valores de capacidade específica, de 65 mAh/g (0,1 A/g) e a maior retenção de capacidade após 1000 ciclos de carga e descarga. Com isso, foi estudado os dois melhores materiais com melhor ciclabilidade, MnHCF e PbMnHCF050 como eletrodos de supercapacitores híbridos.

O dispositivo de PbMnHCF@050//CA apresentou densidade de energia de 7,3 Wh/kg a uma densidade de potência de 57,4 W/kg, abaixo em relação a outros sistemas da literatura, e um excelente desempenho em ciclagem, apresentando um aumento de 168% da capacitância de célula após 1000 ciclos C/D [70-75].

Para perspectivas futuras, há melhorias que podem ser feitas nos sistemas construídos de modo a melhorar seu desempenho eletroquímico. A primeira consiste no uso de eletrólitos mais concentrados, chamados de “*water in salt*”, que possibilitam um aumento da janela de estabilidade de eletrólitos aquosos e poderiam aumentar a capacidade específica dos materiais por possibilitar que o processo de  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  ocorra dentro da janela de trabalho [56,59]. Além disso, o uso de aditivos em eletrólitos “*water in salt*” para impedir a dissolução de  $Mn^{2+}$  já foi reportada na literatura, e o estudo de diferentes concentrações de cloreto de manganês pode ser uma alternativa viável para prolongar a vida útil destes materiais [56]. Em relação aos materiais, a purificação da síntese de ZnMnHCF050 pode ser uma alternativa positiva para o material, visto que seu voltamograma apresentou uma alta área em relação as outras sínteses e seu desempenho deve ter sido prejudicado devido à presença de impurezas. O estudo da substituição de diferentes íons metálicos, com raio iônico maior que o Mn, também se apresenta como uma alternativa para melhorar a *rate capability* de MnHCF, como demonstrado com o Pb. Além disso, o estudo de diferentes materiais de carbono na formação de compósitos, como rGO ou C-dots, também merece ser estudado para encontrar o melhor efeito sinérgico entre os materiais. Para o supercapacitor híbrido, o estudo de diferentes materiais de carbono no eletrodo capacitivo seria uma estratégia de aumentar a capacitância de célula e densidade de energia do dispositivo, tornando-o mais competitivo em relação a outros dispositivos apresentados na literatura [76,78].

Em conclusão, os análogos ao Azul da Prússia apresentam-se como promissores candidatos para armazenamento de energia, oferecendo uma abordagem inovadora para suprir as crescentes demandas energéticas da sociedade moderna. Com uma contínua pesquisa e desenvolvimento nessa área, é possível construir um futuro onde esses materiais desempenhem um papel significativo na construção de sistemas de armazenamento de energia mais eficientes, econômicos e ambientalmente amigáveis, contribuindo assim para um panorama energético mais resiliente e sustentável.

## REFERÊNCIAS

[1] CALVIN, K., *et al.* IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland, 2023.

[2] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Matriz Energética e Elétrica. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 22/11/2023.

[3] WEITEMEYER, S. *et al.* Integration of Renewable Energy Sources in future power systems: The role of storage. *Renewable Energy*, v.75, p.14–20, 2015.

[4] ELMORSHEDY, M. F. *et al.* Optimal design and energy management of an isolated fully renewable energy system integrating batteries and supercapacitors. *Energy Conversion and Management*, v. 245, 2021.

[5] MUZAFFAR, A. *et al.* A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 101, p. 123–145, 2019.

[6] HLONGWA, N. W., RALEIE, N. Lithiated Manganese-Based Materials for Lithium-Ion Capacitor: A Review. In *Energies*, v. 15, n. 19, 2022.

[7] DAILY METAL PRICES. Daily metals spot prices. Disponível em: <<https://www.dailymetalprice.com/metalprices.php?c=co&u=kg&d=1>>. Acesso em: 22/11/2023

[8] ZIEGLER, M. S., SONG, J., TRANCIK, J. E. Determinants of lithium-ion battery technology cost decline. *Energy and Environmental Science*, v. 14, n.12, p. 6074–6098, 2021.

[9] MANCINI, L. *et al.* Assessing impacts of responsible sourcing initiatives for cobalt: Insights from a case study. *Resources Policy*, v. 71, 2021.

[10] GUTIERREZ, J. S. *et al.* Climate change and lithium mining influence flamingo abundance in the Lithium Triangle. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 289, 2022.

[11] SSM. EMM (Electrolytic Manganese Metal). Disponível em: <<https://price.metal.com/Manganese>>. Acesso em: 22/11/2023

[12] NITTA, N. *et al.* Li-ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today*, Changsha, Elsevier, v. 18, n. 5, p. 252-254, 2015.

[13] LIU, C., NEALE, Z. G., CAO, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, v. 19, n. 2, p. 109–123, 2016.

[14] ARMAND, M. *et al.* Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, v. 479, 2020.

[15] XU, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 10, p. 4303–4417, 2004.

[16] MA, L. *et al.* In situ strain electrical atomic force microscopy study on two-dimensional ternary transition metal dichalcogenides. *InfoMat*, v. 4, n. 7, 2022.

[17] WHITTINGHAM, M. Stanley. Materials challenges facing electrical energy storage. *MRS Bulletin*, v. 33, n. 4, p. 411–419, 2008.

[18] ROLDÁN, S. *et al.* An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 2, p. 1084–1092, 2015.

[19] OBREJA, V. V. N. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, v. 40, n. 7, p. 2596–2605, 2018.

[20] LIU, C. F. *et al.* Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, v. 145, p. 529–548, 2019.

[21] MOUSSA, M., *et al.*, Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes Nanotechnology, 27, p. 1-21, 2016.

[22] XIE, J. *et al.* Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. Journal of Power Sources, v. 401, p. 213–223, 2018.

[23] ORTEGA, P. F. R. *et al.* LiFePO<sub>4</sub>/Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte. Journal of Physical Chemistry C, v. 122, n. 3, p. 1456–1465, 2018.

[24] LEE, S. H., Kim, J. H., Yoon, J. R. Laser Scribed Graphene Cathode for Next Generation of High Performance Hybrid Supercapacitors. Scientific Reports, v. 8, n. 1, 2018.

[25] XU, Y. *et al.* Trace interstitial water removal from copper-cobalt Prussian analogues by rGO coating for high performance sodium ion supercapacitor devices. Applied Surface Science, v. 481, p. 919–925, 2019.

[26] PAZHAMALAI, P. *et al.* Fabrication of high energy Li-ion hybrid capacitor using manganese hexacyanoferrate nanocubes and graphene electrodes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 64, p. 134–142, 2018.

[27] LI, Wei Jie *et al.* Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues. Small, v. 15, n. 32, p. 1–21, 2019.

[28] WARE, Mike. Prussian blue: Artists' pigment and chemists' sponge. Journal of Chemical Education, v. 85, n. 5, p. 612–621, 2008.

[29] ZHANG, W. Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials : A review. Journal of Power Sources, Richmond, v. 196, p. 2962-2970, 2011.

[30] WU, X. *et al.* Low-defect Prussian blue nanocubes as high capacity and long life cathodes for aqueous Na-ion batteries. Nano Energy, v. 13, p. 117–123, 2015.

[31] XIE, Bingxing *et al.* Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 460, p. 214478, 2022.

[32] YI, Haocong *et al.* Structure and Properties of Prussian Blue Analogues in Energy Storage and Conversion Applications. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 6, p. 1–25, 2021.

[33] QIAN, J. *et al.* Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 17, 2018.

[34] TANG, Y. *et al.* Investigation of alkali-ion (Li, Na and K) intercalation in manganese hexacyanoferrate  $K_xMnFe(CN)_6$  as cathode material. *Chemical Engineering Journal*, v. 396, 2020.

[35] MULLALI, A. *et al.* Highlighting the Reversible Manganese Electroactivity in Na-Rich Manganese Hexacyanoferrate Material for Li- and Na-Ion Storage. *Small Methods*, v. 4, n. 1, 2020.

[36] SONG, J. *et al.* Removal of interstitial H<sub>2</sub>O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 7, p. 2658–2664, 2015.

[37] WESSELLS, C. D. *et al.* Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. *Nano Letters*, v. 11, n. 12, p. 5421–5425, 2011.

[38] WESSELLS, C. D., Huggins, R. A., Cui, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. *Nature Communications*, v. 2, n. 1, 2011.

[39] TANG, Y. *et al.* Polypyrrole-promoted superior cyclability and rate capability of  $Na_xFe[Fe(CN)_6]$  cathodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 16, p. 6036–6041, 2016.

[40] LI, Qi *et al.* Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy and Environment*, v. 1, n. 1, p. 18–42, 2016.

[41] ZHONG, C. *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

[42] JIANG, M. *et al.* Prussian blue and its analogues for aqueous energy storage: From fundamentals to advanced devices. *Energy Storage Materials*, v. 50, p. 618–640, 2022.

[43] XU, Kang. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 10, p. 4303–4417, 2004.

[44] LAZZARI, M., MASTRAGOSTINO, M., SOAVI, F. Capacitance response of carbons in solvent-free ionic liquid electrolytes. *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 7, p. 1567–1572, 2007.

[45] DOS SANTOS JUNIOR, G. A. *et al.* Electrochemical performance of hybrid supercapacitor device based on Mn-doped LiFePO<sub>4</sub>/C and imidazolium ionic liquid electrolyte. *Journal of Energy Storage*, v. 74, 2023.

[46] SUN, H. *et al.* A high-performance potassium metal battery using safe ionic liquid electrolyte. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020.

[47] ZHANG, X. *et al.* Manganese hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: Facile synthesis, characterization and application to high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 276, p. 92–101, 2018.

[48] ELGRISHI, Noémie *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018.

[49] BARD, A. J; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. Segunda edição. Nova Iorque: Wiley, 2001.

[50] MEI, B.A. *et al.* Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 1, p. 194-206, 2018.

[51] RAFALSKA-LASOCHA, A., PODULKA, K., ŁASOCHA, W. XRPD investigations of "Prussian blue" artists' pigment. *Powder Diffraction*, v. 26, n. 1, p. 39-47, 2011.

[52] WANG, Y. *et al.* Manganese hexacyanoferrate/MnO<sub>2</sub> composite nanostructures as a cathode material for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 7, p. 2621-2630, 2013.

[53] YUAN, Y. *et al.* Intercalation Pseudocapacitive Nanoscale Nickel Hexacyanoferrate@Carbon Nanotubes as a High-Rate Cathode Material for Aqueous Sodium-Ion Battery. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 8, n. 9, p. 3655-3663, 2020.

[54] FANG, Z. *et al.* Prussian Blue Cathode with Intercalation Pseudocapacitive Behavior for Low-Temperature Batteries. *Advanced Energy and Sustainability Research*, v. 2, n. 12, 2021.

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

[56] LIANG, Z. *et al.* Enabling long-cycling aqueous sodium-ion batteries via Mn dissolution inhibition using sodium ferrocyanide electrolyte additive. *Nature Communications*, v. 14, n. 1, 2023.

[57] LAMPRECHT, X. *et al.* Electrolyte Effects on the Stabilization of Prussian Blue Analogue Electrodes in Aqueous Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 14, n. 2, p. 3515-3525, 2022.

[58] WANG, B. *et al.* Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries, *iScience*, v.3, p.110-133, 2015.

[59] NAKAMOTO, K. *et al.* Effect of concentrated electrolyte on aqueous sodium-ion battery with sodium manganese hexacyanoferrate cathode. *Electrochemistry*, v. 85, n. 4, p. 179–185, 2017.

[60] QIAN, J. *et al.* Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries. In *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 17, 2018.

[61] WU, G. *et al.* Copper hexacyanoferrate/carbon sheet combination with high selectivity and capacity for copper removal by pseudocapacitance. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 659, p. 993–1002, 2024.

[62] PASTA, M. *et al.* Manganese-cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 11, p. 4211–4223, 2016.

[63] KIM, J. *et al.* Enhanced stability and rate performance of zinc-doped cobalt hexacyanoferrate (CoZnHCF) by the limited crystal growth and reduced distortion. *Journal of Energy Chemistry*, v. 69, p. 649–658, 2022.

[64] FAN, L. *et al.* Synthesis of truncated octahedral zinc-doped manganese hexacyanoferrates and low-temperature calcination activation for lithium-ion battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 607, p. 1898–1907, 2022.

[65] OJWANG, D. O. *et al.* Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate. *Inorganic Chemistry*, v. 55, n. 12, p. 5924–5934, 2016.

[66] XU, Y. *et al.* Trace interstitial water removal from copper-cobalt Prussian analogues by rGO coating for high performance sodium ion supercapacitor devices. *Applied Surface Science*, v. 481, p. 919–925, 2019.

[67] ZHANG, X. *et al.* A novel cobalt hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: Spontaneous assembly synthesis and application as electrode materials with significantly improved capacitance for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 259, p. 793–802, 2018.

[68] ZAKARIA, M. B., CHIKYOW, T. Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 352, p. 328–345, 2017.

[69] WESSELLS, C. D. *et al.* Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. *Nano Letters*, v. 11, n. 12, p. 5421–5425, 2011.

[70] QIAN, J. *et al.* Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries. In *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 17, 2018.

[71] FERNÁNDEZ-ROPERO, A. J. *et al.* Electrochemical characterization of NaFe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub> Prussian Blue as positive electrode for aqueous sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 210, p. 352–357, 2016.

[72] YUAN, Y. *et al.* Intercalation Pseudocapacitive Nanoscale Nickel Hexacyanoferrate@Carbon Nanotubes as a High-Rate Cathode Material for Aqueous Sodium-Ion Battery. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 8, n. 9, p. 3655–3663, 2020.

[73] LU, K. *et al.* An advanced aqueous sodium-ion supercapacitor with a manganous hexacyanoferrate cathode and a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO anode. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 31, p. 16013–16019, 2015.

[74] LIANG, J. *et al.* All-Printed MnHCF-MnOx-Based High-Performance Flexible Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, v. 10, n. 12, 2020.

[75] KAZAZI, M., FARYABI, M. Electrochemically anchored manganese hexacyanoferrate nanocubes on three-dimensional porous graphene scaffold: Towards a potential application in high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 449, 2020.

[76] YIN, X. *et al.* Self-Templating Synthesis of Cobalt Hexacyanoferrate Hollow Structures with Superior Performance for Na-Ion Hybrid Supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 10, n. 35, p. 29496–29504, 2018.

[77] ZHAO, F. *et al.* Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 14, p. 11007–11012, 2014.

[78] WANG, J. G. *et al.* Facile synthesis of cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposites for high-performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*, v. 235, p. 114–121, 2017.

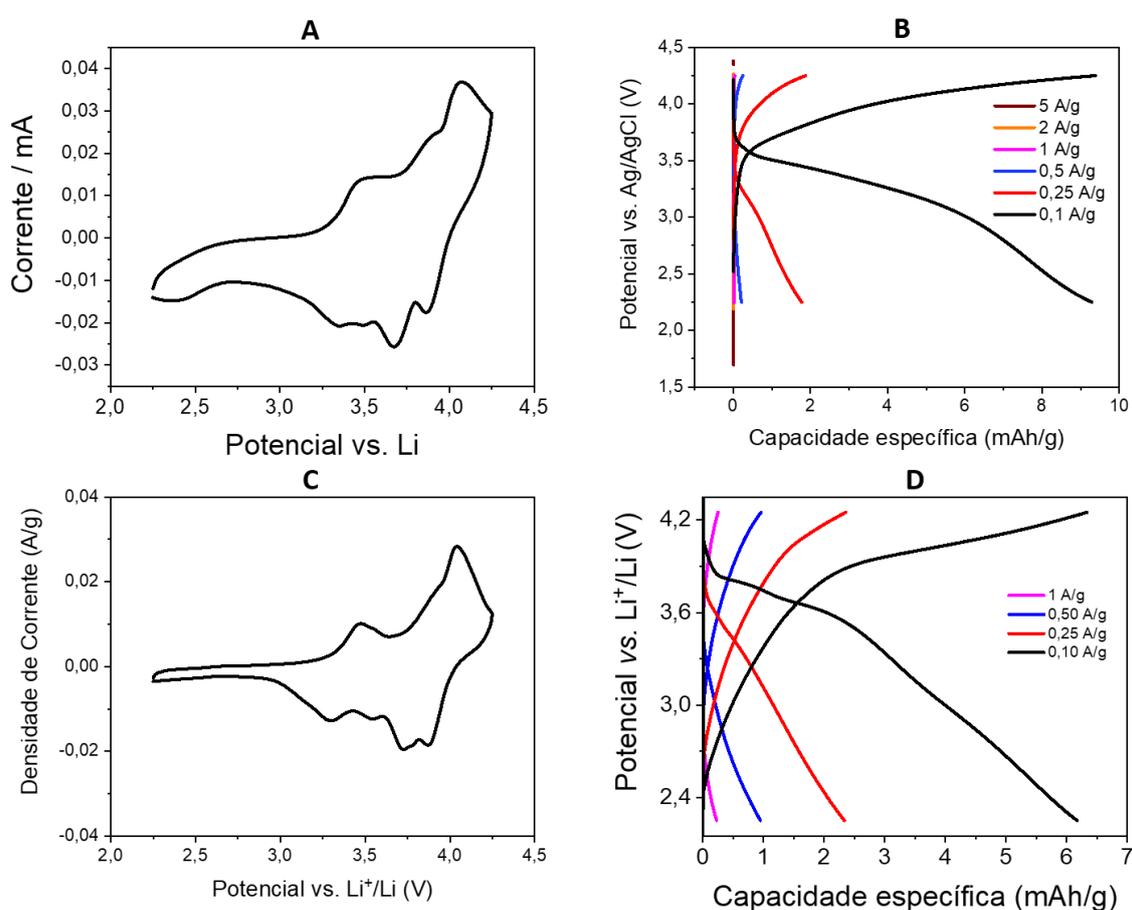
[79] FARMA, R. *et al.* Physical and Electrochemical Properties of Supercapacitor Electrodes Derived from Carbon Nanotube and Biomass Carbon. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, p. 257-273, 2013.

[80] GAMBY, J. *et al.* Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 101, p. 109-116, 2001.

[81] MICCOLI, I *et al.* The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *IOP Publishing*, v. 27, n. 22, 2015.

## ANEXO 1

Os materiais MnHCF e PbMnHCF@CNT foram caracterizados em meia célula de lítio em eletrólito de  $\text{LiPF}_6$  (1 mol/L) dissolvido em EC:DMC para investigar os processos redox de Mn. A **Figura A.1** traz os resultados eletroquímicos para os dois materiais.



**Figura A.1 – (A) Voltametria cíclica a 0,1 mV/s de MnHCF (B) C/D galvanostática de MnHCF em diferentes densidades (C) Voltametria cíclica a 0,1 mV/s de PbMnHCF@CNT (D) C/D galvanostática de PbMnHCF@CNT.**

A **Figura A.1A,C** traz informações importantes a respeito de MnHCF e PbMnHCF@CNT. Há a presença de três pares de picos no voltamograma. A 3,5V, é o processo que corresponde a  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . A 4,0V, os dois pares de picos correspondem ao processo redox de  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ . Contudo, mesmo com o Mn contribuindo com carga,

os materiais apresentaram capacidades específicas muito inferiores aos obtidos em eletrólito aquoso contendo lítio, de 9,1 e 6,3 mAh/g para MnHCF e PbMnHCF@CNT, e também em relação ao eletrólito aquoso de perclorato de sódio com aditivo de cloreto de manganês. A substituição de Mn por chumbo produziu um efeito contrário ao observado em eletrólito aquoso, com a capacidade específica caindo em baixas densidades. Isto porque há menos manganês participando dos processos redox do material, levando a queda de capacidade. Contudo, em maiores densidades, o PbMnHCF@CNT demonstrou capacidades um pouco maiores em relação ao MnHCF, resultado de fatores já discutidos ao longo do texto, como alta condutividade eletrônica e maior volume de célula unitária.

Em trabalhos futuros, essas células devem ser otimizadas e novos eletrólitos orgânicos devem ser estudados. Nas condições avaliadas, o uso de eletrólito aquoso se mostrou, portanto, adequado e eficaz para uso em eletrodo de MnHCF, mesmo com o Mn não contribuindo com capacidade específica.

Com já discutido, embora os dispositivos a base de lítio sejam empregados atualmente, o alto preço e a escassez de recursos de Li limitarão a utilização em larga escala no futuro. Como alternativa potencial, os dispositivos de íon de sódio têm recebido grande atenção nos últimos anos devido, entre outros motivos, à abundante fonte de sódio. No entanto, deve-se destacar que o uso de eletrólitos orgânicos em baterias de íon de sódio (SIBs), como  $\text{NaClO}_4$  ou  $\text{NaPF}_6$  em solventes orgânicos (ésteres ou éteres), incorre em risco de degradação, combustão e poluição ambiental [42]. Portanto, o desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia eletroquímica de baixo custo e ecologicamente corretos é altamente desejado. Nesse contexto, estão os dispositivos empregando os derivados de Azul da Prússia em meio aquoso, alvo do estudo do presente trabalho.