

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Química

Lorena Almeida Cadête Costa

**ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS E DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS DE
INSERÇÃO DE PRÓTONS A PARTIR DE HEXACIANO FERRATOS**

Belo Horizonte

2024

UFMG/ICEx/DQ. 1633^a

T. 745^a

Lorena Almeida Cadête Costa

**ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS E DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS DE
INSERÇÃO DE PRÓTONS A PARTIR DE HEXACIANO FERRATOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciências - Química.

Orientador: Profº Luciano Andrey Montoro

Coorientador: Profº. Tulio Matencio

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

C837e Costa, Lorena Almeida Cadête.
2024 Estudos físico-químicos e desenvolvimento de baterias de inserção de prótons a
T partir de hexacianoferratos [manuscrito] / Lorena Almeida Cadête Costa. 2024.
183 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Luciano Andrey Montoro.
Coorientador: Tulio Matencio.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 162-173.
Apêndices: f. 174-183.

1. Físico-química – Teses. 2. Prótons – Teses. 3. Baterias de lítio – Teses. 4. Eletroquímica – Teses. 5. Energia - Armazenamento – Teses. 6. Síntese inorgânica – Teses. 7. Raios X - Difração – Teses. 8. Microscopia eletrônica - Técnica – Teses. 9. Espectroscopia de raio X – Teses. 10. Voltametria – Teses. I. Montoro, Luciano Andrey, Orientador. II. Matencio, Tulio, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Estudos Físico-químicos e Desenvolvimento de Baterias de Inserção de Prótons A Partir de Hexacianoferratos"

Lorena Almeida Cadête Costa

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Luciano Andrey Montoro - Orientador
UFMG

Prof. Tulio Matencio - Coorientador
UFMG

Prof. Jairo Tronto
UFV

Prof. Márcio César Pereira
UFVJM

Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall
UFMG

Belo Horizonte, 13 de dezembro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Marcio Cesar Pereira, Usuário Externo**, em 13/12/2024, às 12:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 13/12/2024, às 13:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 13/12/2024, às 13:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jairo Tronto, Usuário Externo**, em 13/12/2024, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Membro**, em 15/12/2024, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Arilza de Oliveira Porto, Chefe de departamento**, em 03/01/2025, às 19:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3809238** e o código CRC **8F9B7872**.

Dedico este trabalho aos meus pais Elizabeth e Ailton, ao meu marido Bruno e a minha tão especial avó Teodora (*em memória*), que sempre estiveram ao meu lado torcendo pelo meu sucesso, pelo alcance de meus sonhos e acima de tudo pela minha felicidade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus maravilhosos pais, Elizabeth e Ailton, que sempre foram meu maior exemplo de vida e inspiração. Amo muito vocês e agradeço imensamente por todo o incentivo, apoio, cuidado e amor dedicados a mim desde sempre e por terem ficado ao meu lado em cada etapa desta longa e difícil caminhada.

Ao meu marido Bruno, com todo o meu amor, agradeço a você pelo companheirismo, paciência e compreensão ao longo desses anos. E por toda luz, alegria e amor que trouxe para minha vida desde que chegou!

A minha querida família, por toda força, amor e pelos divertidos momentos juntos, em especial às minhas incríveis tias Margaret e Maria das Graças.

A minha querida sogra Maria Tereza, por todo o apoio e carinho.

A minha grande amiga Débora Martins, por tudo que sempre compartilhamos, pelos conselhos, carinho e boas risadas ao longo desses anos. Obrigada pela sincera amizade!

Ao Dr. Demétrio Costa, pela amizade e por todos os conselhos e apoio desde sempre.

Ao Juliano Passos, pela disponibilidade e grande ajuda com a Microbalança.

Ao Tiago Henrique Madalena, pela boa vontade de sempre em ajudar.

A Marília Garcia pela nova amizade, ajuda constante e pelas divertidas conversas.

A Nicolle pela nova amizade, apoio e carinho.

Aos queridos colegas de laboratório, Débora, Marília, Nicolle, Tiago, Juliano e Tadeu por toda a ajuda e por tornarem o ambiente de pesquisa mais leve e agradável.

Ao Dr. Luciano Montoro (Orientador), pela grande oportunidade em poder explorar uma linha de pesquisa de tamanha relevância e pelo vasto conhecimento compartilhado neste período.

Ao Dr. Tulio Matencio (Coorientador), pelo suporte, boa vontade e por todas as contribuições científicas direcionadas a esta pesquisa.

A Dra. Maria Helena Araújo, por todo apoio e ajuda durante a finalização desta etapa.

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

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

A Luciana Romani, do Departamento de Química da UFMG.

Ao Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível da UFMG - LaMPaC.

Ao Laboratório de Cristalografia da UFMG - LabCri.

Ao José Domingos Ardisson, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN.

Ao Pedro Lana Gastelois, do CDTN.

A Monica Esperanza Guarin, do CDTN.

Ao Laboratório de Cristalografia da UFMG - LabCri.

Ao Centro de Microscopia da UFMG.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, pelo apoio financeiro realizado ao grupo de pesquisa.

A Agência de Fomento - CNPq, pelo apoio financeiro realizado ao grupo de pesquisa.

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

RESUMO

No presente trabalho foi realizada a síntese e a caracterização físico-química, incluindo estudos eletroquímicos, de Hexacianoferratos (HCFs), CuHCF, VOHCF, ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF, para aplicação em dispositivos de armazenagem de energia por meio de reações de inserção de prótons em meio aquoso. Os resultados demonstraram que tanto a síntese realizada por coprecipitação em temperatura de 25-30°C, quanto a realizada em autoclave a 120 e 150°C obtiveram partículas de morfologia e tamanho bastante similares. Sendo as capacidades específicas de descarga em taxa 0,5 C iguais a 80, 65 e 50 mAh g⁻¹ e para taxa 120 C de 40, 4 e 15 mAh g⁻¹, obtidas respectivamente para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150. E quanto aos compostos de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 apresentaram em taxa 0,5 C, respectivamente, valores iguais a 120, 76 e 82 mAh g⁻¹ e em 120 C, valores de 40, 29 e 19 mAh g⁻¹. Ademais, estudos de DRX *ex-situ* demonstraram que após 500 ciclos em taxa 20 C o CuHCF manteve sua estrutura cristalina bastante preservada, na fase cúbica. Porém, após a primeira inserção iônica no VOHCF (estado oxidado), surge uma nova fase de maior cristalinidade, nunca reportada na literatura. Após 500 ciclos (estado oxidado), o material degradou consideravelmente; enquanto em seu estado reduzido exibe uma mistura de fases, sendo a fase inicial cúbica bastante preservada. Os estudos de titulação galvanostática intermitente (GITT) com variação de temperatura e utilizando eletrólitos de ácido sulfúrico comum e deuterado, realizados com o CuHCF e VOHCF, mostraram que as reações são dependentes da interação destes íons com as moléculas de água no interior da estrutura e sugerem que o mecanismo predominante no transporte de prótons é o de Grotthuss. Os compostos de CoHCF, ZnHCF e MnHCF não apresentaram bons resultados. O NiHCF apresentou bom desempenho eletroquímico em taxas elevadas, sendo a capacidade específica em 0,5 C de 47 mAh g⁻¹ e em 100 C de 24 mAh g⁻¹. Estes resultados confirmaram que essa classe de compostos, com destaque para CuHCF, VOHCF e NiHCF, pode ser promissora para o desenvolvimento de baterias recarregáveis de inserção de prótons. Estes dispositivos podem ser baratos, seguros, com boa densidade de energia e densidade de potência.

Palavras-chave: bateria recarregável; inserção de prótons; hexacianoferratos; mecanismo de Grotthuss; difusão iônica.

ABSTRACT

This work involved the synthesis and physicochemical characterization, including electrochemical studies, of hexacyanoferrates (HCFs), CuHCF, VOHCF, ZnHCF, CoHCF, NiHCF and MnHCF, for application in energy storage devices by means of proton insertion reactions in aqueous media. The results showed that both the synthesis carried out by coprecipitation at a temperature of 25-30°C and that carried out in an autoclave at 120 and 150°C obtained particles of very similar morphology and size. The specific discharge capacities at 0.5 C were 80, 65 and 50 mAh g⁻¹ and at 120 C 40, 4 and 15 mAh.g⁻¹, respectively for CuHCF, CuHCF.120 and CuHCF.150. The VOHCF, VOHCF.120 and VOHCF.150 compounds showed values of 120, 76 and 82 mAh g⁻¹ at 0.5 C and 40, 29 and 19 mAh g⁻¹ at 120 C, respectively. Furthermore, ex-situ XRD studies showed that after 500 cycles at a rate of 20 C, the CuHCF kept its crystal structure fairly well preserved, in the cubic phase. However, after the first ionic insertion into the VOHCF (oxidized state), a new phase of greater crystallinity appears, never reported in the literature. After 500 cycles (oxidized state), the material has degraded considerably; while in its reduced state it displays a mixture of phases, with the initial cubic phase being fairly well preserved. The galvanostatic intermittent titration (GITT) studies carried out on CuHCF and VOHCF, with temperature variations and using ordinary and deuterated sulphuric acid electrolytes, showed that the reactions are dependent on the interaction of these ions with the water molecules inside the structure and suggest that the predominant mechanism for proton transport is that of Grotthuss. The CoHCF, ZnHCF and MnHCF compounds did not perform well. NiHCF showed good electrochemical performance at high rates, with a specific capacity at 0.5 C of 47 mAh g⁻¹ and at 100 C of 24 mAh g⁻¹. These results confirmed that this class of compounds, especially CuHCF, VOHCF and NiHCF, could be promising for the development of rechargeable proton insertion batteries. These devices can be cheap, safe, with good energy density and power density.

Key-words: rechargeable battery; proton insertion; hexacyanoferrates; Grotthuss mechanism; ion diffusion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de Ragone para diferentes baterias disponíveis no mercado.	26
Figura 2. Diagrama dos materiais catódicos comumente utilizados em baterias de íon-Li, com seus respectivos valores de capacidade específica e faixa de potencial.	28
Figura 3. Diagrama de custos referentes a uma bateria NCM 811.....	30
Figura 4. Estruturas dos compostos de diferentes dimensionalidades difusionais (1D, 2D e 3D).....	32
Figura 5. Esquema de operação de bateria de inserção iônica de íon-Li.....	34
Figura 6. Diagrama dos níveis energéticos envolvidos em uma bateria de íons Li.	37
Figura 7. Diagrama da janela de estabilidade eletroquímica da água expandida para eletrólitos de água em sal, juntamente com os pares redox referentes ao cátodo LiMn_2O_4 e ânodo Mo_6S_8	39
Figura 8. Diagrama de Pourbaix da água em função do pH e os potenciais redox de compostos utilizados em baterias de inserção iônica.....	40
Figura 9. Diagrama de comparação entre características específicas de típicos íons, metálicos e não metálicos, como peso iônico, raio do cátion e raio hidratado.	41
Figura 10. Diagrama de capacidades específicas apresentadas para diversos cátodos de Hexacianometalatos em variadas taxas C, relatados em baterias aquosas de íons K^+ , Na^+ e H^+	42
Figura 11. Estrutura cristalina cúbica do PB e análogos.	44
Figura 12. Diagrama do mecanismo de eletroinserção de íons K^+ , representados pelas esferas amarelas, em uma célula unitária de PB. Os potenciais indicados são apresentados vs. SHE.	45
Figura 13. Evolução estrutural dos PBAs.....	46
Figura 14. Hexacianoferratos obtidos neste estudo	53
Figura 15. Adaptação de esquema ilustrativo de célula eletroquímica em meio aquoso, onde estão indicados o eletrodo de trabalho - constituído pelo material ativo (WE), o de referência $\text{Ag} \text{AgCl}$ (KCl sat.) e o contra eletrodo, um fio de platina (CE).	58
Figura 16. Eletrodos utilizados nas caracterizações eletroquímicas, sendo CE o contra eletrodo, RE o eletrodo de referência $\text{Ag} \text{AgCl}$ (KCl sat.) e WE o eletrodo de trabalho.....	58
Figura 17. Potenciostato VMP-3 Bio-Logic - Science Instruments.	59
Figura 18. Esquema ilustrativo da técnica de CGPL.....	61
Figura 19. Esquema de um Voltamograma Cíclico.....	62

Figura 20. Representação gráfica do procedimento usado na Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente. E_T corresponde a uma mudança de potencial durante a transição; E_s corresponde a variação de potencial durante o período de relaxação, em circuito aberto, sem aplicação de corrente e τ corresponde ao tempo de pulso de corrente aplicado ao sistema.....	63
Figura 21. Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais de CuHCF, VOHCF, NiHCF e CoHCF e padrão calculado para o Azul da Prússia.....	66
Figura 22. Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 e padrão calculado para o Azul da Prússia.....	67
Figura 23. Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 e padrão calculado para o Azul da Prússia.	68
Figura 24. Difrátograma de raios X obtido para o material de ZnHCF e padrão calculado para o respectivo composto.	69
Figura 25. Difrátograma de raios X obtido para o material de MnHCF e padrão calculado para o respectivo composto.	69
Figura 26. Difrátograma de raios X obtido pelo Refinamento Rietveld para o material de CuHCF	72
Figura 27. Difrátograma de raios X obtido pelo Refinamento Rietveld para o material de VOHCF	72
Figura 28. Imagens representativas obtidas por MEV do material de CuHCF	74
Figure 29. Imagens representativas obtidas por MET do material de CuHCF.....	75
Figura 30. Imagens representativas obtidas por MEV do material de CuHCF.120	75
Figura 31. Imagens representativas obtidas por MEV do material de CuHCF.150	76
Figura 32. Imagens representativas obtidas por MEV do material de VOHCF	76
Figura 33. Imagens representativas obtidas por MEV do material de VOHCF.120	77
Figura 34. Imagens representativas obtidas por MEV do material de VOHCF.150	77
Figura 35. Imagens representativas obtidas por MEV do material de ZnHCF	78
Figura 36. Imagens representativas obtidas por MEV do material de CoHCF	78
Figura 37. Imagens representativas obtidas por MET do material de CoHCF.....	79
Figura 38. Imagens representativas obtidas por MEV do material de NiHCF.....	79
Figura 39. Imagens representativas obtidas por MEV do material de MnHCF	80
Figura 40. Resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) integrada ao Microscópio de Varredura (MEV) obtidos para todos os materiais analisados neste estudo.....	81
Figura 41. Resultados de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho obtidos para todos os materiais analisados neste estudo.....	83

Figura 42. Resultados de Análise termogravimétrica obtidos para todos os materiais analisados neste estudo.	85
Figura 43. Voltamogramas para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução de 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ para velocidades de varredura entre 0,4 e 1,0 mV s ⁻¹	88
Figura 44. Curvas CGPL obtidas para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em soluções de 1 a 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxas variadas.	92
Figura 45. Curvas de capacidade diferencial calculadas para o terceiro ciclo de carga e descarga obtidas para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução 4 mol L ⁻¹ em taxa 0,5 C	93
Figura 46. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução de 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxas variadas	95
Figura 47. Valores das capacidades médias de descarga para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução de 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em variadas taxas.....	96
Figura 48. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução de 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxa de 20 C durante 100 ciclos.....	97
Figura 49. DRX obtido para o material de CuHCF e eletrodos antes e após a realização de ciclos de CGPL associado às respectivas curvas de CGPL	99
Figura 50. Curva de GITT obtida pela inserção de H ⁺ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	101
Figura 51. (a) Curva de potencial termodinâmico, (b) Fator termodinâmico (Φ), (c) Coeficiente de autodifusão (D) e (d) Coeficiente de difusão química (D), para a o processo de inserção de íons H ⁺ no eletrodo de CuHCF, em solução de H ₂ SO ₄ 4 mol L ⁻¹	103
Figura 52. Curva de GITT obtida pela inserção de D ⁺ no eletrodo de CuHCF em.....	109
Figura 53. (a) Curva de potencial termodinâmico, (b) Fator termodinâmico (Φ), (c) Coeficiente de autodifusão (D) e (d) Coeficiente de difusão química (D), para a o processo de inserção de íons H ⁺ e D ⁺ no eletrodo de CuHCF, em soluções de, respectivamente, H ₂ SO ₄ e D ₂ SO ₄ 4 mol L ⁻¹ , para a temperatura de 18°C.....	110
Figura 54. Curva do logaritmo do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura, obtidos para o composto CuHCF, em solução 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 4 mol L ⁻¹ de D ₂ SO ₄ . Na Figura estão indicadas as equações lineares obtidas pelo ajuste dos pontos para valores coletados em x = 0,1.	114
Figura 55. a) Célula eletroquímica utilizada nas análises por espectroscopia Mössbauer <i>in-situ</i> , constituída por 3 eletrodos (WE – eletrodo de trabalho, CE – contra-eletrodo, RE – referência), devidamente identificados (b) Ilustração da estrutura em plexiglass construída para	

a montagem de célula eletroquímica. Uma tampa existente na estrutura permite a inserção dos eletrodos e fixação de um saco plástico de polietileno (70 mm x100 mm), (c) Esquema da montagem da célula eletroquímica inserida no espectrômetro de Mössbauer.....	117
Figura 56. Curvas galvanostáticas de carga/descarga com estados estacionários de potencial e curvas de cronoamperometria, registradas no estudo por espectroscopia Mössbauer <i>in-situ</i> . O processo foi realizado no eletrólito de H_2SO_4 4 mol L^{-1} . As regiões indicadas por b, c, d, e, f, correspondem aos espectros obtidos para os eletrodos de CuHCF, associados aos respectivos potenciais estabelecidos e o período de coleta dos espectros.....	118
Figura 57. Espectros Mössbauer coletados nos experimentos <i>in-situ</i> conduzidos com a amostra CuHCF, sendo (a) material de CuHCF pulverizado, (b) eletrodo não ciclado, (c) espectro coletado no estado completamente oxidado (1,0 V), (d) espectro no estado parcialmente reduzido (0,5 V) e (e) espectro no estado completamente reduzido (0,1 V) e (f) eletrodo após 100 ciclos em estado oxidado (1,0 V). HS se refere a estados alto-spin e LS a estados baixo-spin.....	120
Figura 58. Espectros obtidos por XPS para a espécie de cobre em eletrodos de CuHCF em (a) estado oxidado (1,0 V) e em (b) estado reduzido (0,1 V).	122
Figura 59. Voltamogramas para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução de 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 para velocidades de varredura entre 0,4 e 1 mV s^{-1}	123
Figura 60. (a) Curvas CGPL obtidas para o VOHCF em soluções de 5 e 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 para o VOHCF e em soluções de 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxas variadas para o (b) VOHCF, (c) VOHCF.120 e (d) VOHCF.150.	125
Figura 61. Curvas de capacidade diferencial calculadas para o terceiro ciclo de carga e descarga obtidas para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução 6 mol L^{-1} em taxa 0,1 C	127
Figura 62. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução de 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxas variadas.....	128
Figura 63. Valores das capacidades médias de descarga para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução de 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 em variadas taxas.....	129
Figura 64. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução de 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxa de 20 C durante 100 ciclos.	130
Figura 65. DRX obtido para o material de VOHCF e eletrodos antes e após a realização de ciclos de CGPL associados às suas respectivas curvas de CGPL	132
Figura 66. Curva de GITT obtida pela inserção de H^+ no eletrodo de VOHCF em.....	134

Figura 67. (a) Coeficiente de difusão química (D), (b) Coeficiente de autodifusão, (c) Fator termodinâmico (Φ) e (d) Curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons H^+ no eletrodo de VOHCF, em solução de H_2SO_4 6 mol L^{-1} .	135
Figura 68. Curva de GITT obtida pela inserção de D^+ no eletrodo de VOHCF em	138
Figura 69. (a) Curva de potencial termodinâmico, (b) Fator termodinâmico (Φ), (c) Coeficiente de autodifusão (D) e (d) Coeficiente de difusão química (D), para a o processo de inserção de íons H^+ e D^+ no eletrodo de VOHCF, em soluções de, respectivamente, H_2SO_4 e D_2SO_4 6 mol L^{-1} , para a temperatura de 26°C.	139
Figura 70. Curva do logaritmo do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura, obtidos para o composto VOHCF, em solução 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 e 6 mol L^{-1} de D_2SO_4 . Na Figura estão indicadas as equações lineares obtidas pelo ajuste dos pontos.	141
Figura 71. Espectros Mössbauer coletados nos experimentos <i>ex-situ</i> conduzidos com a amostra VOHCF a) espectro coletado com o material VOHCF, b) espectro do eletrodo não ciclado, c) eletrodo no estado descarregado até 0,0 e d) eletrodo carregado até 1,25 V. HS se refere a estados alto-spin e LS a estados baixo-spin.	143
Figura 72. Voltamogramas para o ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF em solução de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 para velocidade de varredura de 0,4 mV s^{-1} .	144
Figura 73. Curvas CGPL obtidas para o ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF em soluções variadas de 1 a 4 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxa de 0,5 C.	146
Figura 74. Curvas CGPL obtidas para o ZnHCF, CoHCF, NiHCF em soluções de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxas variadas, e em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V.	149
Figura 75. Curvas de CGPL obtidas em soluções de 1mol L^{-1} de H_2SO_4 , para o material de MnHCF em taxas variadas de 0,5 C a 100 C e em faixa de potencial de (a) 0,0 a 1,2 V e (b) 0,0 a 0,9 V.	151
Figura 76. Curvas de Capacidade diferencial calculadas para o segundo ciclo de carga e descarga em taxa 0,5 C em solução 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 , para os materiais de (a) ZnHCF (b) CoHCF (c) NiHCF e (d) MnHCF em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V e para o material de MnHCF, também em faixa de potencial de 0,0 a 0,9 V.	152
Figura 77. Resultados de Espectroscopia Mössbauer obtidos para os materiais de ZnHCF, CoHCF, MnHCF e NiHCF analisados neste estudo.	154
Figura 78. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o ZnHCF, CoHCF e NiHCF em solução de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxas variadas	155
Figura 79. Valores das capacidades médias de descarga para o ZnHCF, CoHCF e NiHCF em solução de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 em variadas taxas	156

Figura 80. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o ZnHCF, CoHCF e NiHCF em solução de 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em taxa de 2 C durante 100 ciclos.	157
Figura 81. Difrátogramas de raios X (DRX) obtidos para o material de MnHCF e eletrodos antes e após a realização de ciclos de CGPL em soluções de 1 mol L ⁻¹ e em faixa de potencial de 0,0 - 1,2 V.	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Baterias e algumas de suas principais características quanto à eficácia.	27
Tabela 2. Vantagens e desvantagens de baterias recarregáveis.....	27
Tabela 3. Parâmetros cristalográficos dos materiais sintetizados.....	70
Tabela 4. Parâmetros cristalográficos obtidos pelo Refinamento Rietveld para os materiais de CuHCF e VOHCF.	73
Tabela 5. Fórmula química proposta para os materiais estudados	86
Tabela 6. Parâmetros de rede obtidos pela análise de DRX <i>ex-situ</i> de eletrodos de CuHCF	100
Tabela 7. Valores de energia de ativação obtidos para a inserção de prótons no composto CuHCF, em solução 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e D ₂ SO ₄	114
Tabela 8. Valores de energia de ativação obtidos para a desinserção de prótons no composto VOHCF, em solução 6 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e D ₂ SO ₄	142

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

HCF - Hexacianoferrato

PB - Azul da Prússia (Prussian Blue)

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

TBA- Azul de Turnbull

CuFe-TBA - Azul de Turnbull à base de cobre

CuHCF - Hexacianoferrato de Cobre

CuHCF.120 - Hexacianoferrato de cobre sintetizado em autoclave a 120°C de temperatura

CuHCF.150 - Hexacianoferrato de cobre sintetizado em autoclave a 120°C de temperatura

VOHCF - Hexacianoferrato de vanadila

VOHCF.120 - Hexacianoferrato de vanadila sintetizado em autoclave a 120°C de temperatura

VOHCF.150 - Hexacianoferrato de vanadila sintetizado em autoclave a 150°C de temperatura

NiHCF - Hexacianoferrato de níquel

CoHCF - Hexacianoferrato de cobalto

ZnHCF - Hexacianoferrato de zinco

MnHCF- Hexacianoferrato de manganês

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

NMP - N-metil-pirrolidona

E° - Potencial padrão do eletrodo

V_{OC} - Voltagem de circuito aberto

μ - Potencial químico

μ_i - Mobilidade iônica

E_F - Energia de Fermi

E_g - Band-Gap

ΔG - Energia livre de Gibbs

ΔG° - Diferença entre as energias de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes envolvidos na reação nos seus respectivos estados padrão

Q - Quociente reacional

HOMO - Mais alto orbital molecular ocupado

LUMO - Mais baixo orbital molecular desocupado

SHE - Eletrodo de Hidrogênio Padrão

F - Constante de Faraday

e - Carga eletrônica

I - Corrente elétrica

SEI - Interface de eletrólito Sólido

z - Carga do íon

VC - Voltametria cíclica

GCPL - Ciclagem galvanostática com limitação de potencial

GITT - Técnica de titulação galvanostática intermitente

WE - Eletrodo de trabalho

CE - Contra eletrodo

RE - Eletrodo de referência

DRX - Difração de raios X

TEM- Microscopia eletrônica de transmissão

EDS - Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

IV - Espectroscopia da região do infravermelho

TG - Análise termogravimétrica

FRX - Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva

BET - Brunauer, Emmett e Teller - Método de tratamento de dados de adsorção gasosa

E_T - Variação de potencial durante a transição

E_S - Variação de potencial durante o período de relaxação

K - Fator de sensibilidade para o cristal de quartzo

D - Coeficiente de autodifusão

$\tilde{D}$ - Coeficiente de difusão química

ϕ - Fator termodinâmico de intensificação

E_a - Energia de ativação

iR - Queda ôhmica

t - Número de transporte

a - Coeficiente de atividade

Z_i - Mobilidade iônica

Z_j - Mobilidade eletrônica

K_B - Constante de Boltzmann

x - Número de íons inseridos

τ - Tempo de aplicação de corrente

J - Fluxo de difusão

C - Concentração iônica

MM - Massa molar

V_M - Volume molar

p - Mobilidade iônica das espécies

δ - Deslocamento isomérico relativo ao α -Fe

ΔE_Q - Desdobramento quadrupolar

Γ - Largura de linha à meia altura

HS - Alto spin

LS - Baixo spin

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	24
1.1. BATERIAS.....	25
1.1.1. Baterias de íon Li.....	28
1.1.1.1. Limitações das Baterias de íon-Li	29
1.1.2. Célula Eletroquímica	32
1.1.3. Potencial de uma célula eletroquímica	34
1.1.4. Eletrólito Aquoso.....	37
1.1.5. Derivados do Azul da Prússia: Hexacianoferratos	42
1.1.5.1. Inserção de prótons em Hexacianoferratos.....	48
1.1.6. Mecanismos de transporte de prótons	49
1.2. PROPOSTA DE TRABALHO.....	50
2. OBJETIVOS	51
2.1. OBJETIVO GERAL.....	51
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
3. METODOLOGIA.....	52
3.1. SÍNTESES DOS HEXACIANOFEERRATOS.....	52
3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	54
3.2.1. Difração de Raios X (DRX)	54
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura Integrada a Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV-EDS)	55
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	55
3.2.4. Análises Termogravimétricas (TG)	55
3.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	55
3.2.6. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX).....	56
3.2.7. Espectroscopia Mössbauer (EM).....	56
3.2.8. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	56
3.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	56
3.3.1. Preparação dos eletrodos	57
3.3.2. Célula Eletroquímica	57
3.3.3. Técnicas Eletroquímicas utilizadas	59
3.3.3.1. Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial - Carga/Descarga.....	60

3.3.3.2. Voltametria Cíclica (VC).....	61
3.3.3.3. Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT).....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	64
4.1.1. Difração de raios X (DRX).....	64
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	73
4.1.3. Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)	80
4.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	82
4.1.5. Análise Termogravimétrica (TG)	83
4.1.6. Fluorescência de Raios X (FRX).....	85
4.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	86
4.2.1. Compostos de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF	86
4.2.1.1. Voltametria Cíclica (VC) aplicada aos compostos de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150.....	86
4.2.1.2. Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada aos compostos de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150	89
4.2.2. Compostos de CuHCF	98
4.2.2.1. Difração de Raios X <i>ex-situ</i> após Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada ao composto de CuHCF.....	98
4.2.2.2. Resultados obtidos por Titulação Galvanostática Intermitente (GITT) para os compostos de CuHCF	100
4.2.2.2.1. GITT - materiais de CuHCF em eletrólito de H ₂ SO ₄ 4 mol L ⁻¹ com controle de temperatura	100
4.2.2.2.2. GITT - Estudo comparativo do CuHCF em D ₂ SO ₄ e H ₂ SO ₄ 4 mol.L ⁻¹	108
4.2.2.3. Espectroscopia Mossbauer (EM) <i>in-situ</i> aplicada ao composto de CuHCF.....	115
4.2.2.3.1. Montagem da célula eletroquímica utilizada na Espectroscopia Mossbauer (EM) <i>in-situ</i> aplicada ao composto de CuHCF	116
4.2.2.3.2. Análises por Espectroscopia Mossbauer (EM) <i>in-situ</i> aplicada ao composto de CuHCF	117
4.2.2.4. Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) <i>ex-situ</i> aplicada ao composto de CuHCF	120
4.2.3. Compostos de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150	122
4.2.3.1. Voltametria Cíclica (VC) aplicada aos compostos de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150.....	122

4.2.3.2. Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada aos compostos de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150	123
4.2.4. Compostos de VOHCF	131
4.2.4.1. Difração de Raios X <i>ex-situ</i> após Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada ao composto de VOHCF	131
IV.2.4.2. Resultados obtidos por Titulação Galvanostática Intermitente (GITT) para o material de VOHCF	133
4.2.4.2.1. GITT - materiais de VOHCF em eletrólito de H ₂ SO ₄ 6 mol L ⁻¹ com controle de temperatura	133
4.2.4.2.2. GITT - Estudo comparativo do VOHCF em D ₂ SO ₄ e H ₂ SO ₄ 6 mol L ⁻¹	137
4. 2. 4. 3. Espectroscopia Mössbauer (EM) <i>ex-situ</i> aplicada ao composto de VOHCF	142
4.2.5. Compostos de ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF	144
4.2.5.1. Voltametria Cíclica (VC) aplicada aos compostos de ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF	144
4.2.5.2. Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada aos compostos de ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF	146
4.2.6. Estudos complementares do composto de MnHCF	157
4.2.6.1. Difração de Raios X <i>ex-situ</i> após Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada a eletrodos de MnHCF	157
5. CONCLUSÃO	160
6. PERSPECTIVAS	161
REFERÊNCIAS	162
APÊNDICE I - MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS ÓXIDOS DOS METAIS DETERMINADOS PELA FRX PARA OS COMPOSTOS ESTUDADOS	174
APÊNDICE II - COMPOSTOS HCF'S ESTUDADOS COM SUAS RESPECTIVAS FÓRMULAS QUÍMICAS, MASSA MOLAR E CAPACIDADE TEÓRICA DETERMINADAS	175
APÊNDICE III - RESULTADO OBTIDO POR DRX OBTIDO PARA O TECIDO DE CARBONO UTILIZADO NO PREPARE DOS ELETRODOS ANALISADOS	176
APÊNDICE IV - (A) CURVA DE POTENCIAL TERMODINÂMICO, (B) FATOR TERMODINÂMICO (Φ), (C) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO (D) E (D) COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D), PARA O PROCESSO DE INSERÇÃO DE ÍONS D⁺ NO ELETRODO DE CUHCF EM SOLUÇÃO DE D₂SO₄ 4 MOL L⁻¹.	177

APÊNDICE V - (A) CURVA DE POTENCIAL TERMODINÂMICO, (B) FATOR TERMODINÂMICO (Φ), (C) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO (D) E (D) COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D), PARA O PROCESSO DE INSERÇÃO DE ÍONS H^+ E D^+ NO ELETRODO DE CUHCF, EM SOLUÇÕES DE, RESPECTIVAMENTE, H_2SO_4 E D_2SO_4 4 MOL L^{-1} , PARA AS TEMPERATURAS DE 22, 26 E 30°C.....	178
APÊNDICE VI - PARÂMETROS HIPERFINOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER PARA O MATERIAL DE CUHCF	179
APÊNDICE VII - (A) CURVA DE POTENCIAL TERMODINÂMICO, (B) FATOR TERMODINÂMICO (Φ), (C) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO (D) E (D) COEFICIENTE DE DIFUSÃO QUÍMICA (D), PARA O PROCESSO DE INSERÇÃO DE ÍONS D^+ NO ELETRODO DE VOHCF, EM SOLUÇÃO DE D_2SO_4 6 MO L^{-1}	180
APÊNDICE VIII - (A) CURVA DE POTENCIAL TERMODINÂMICO, (B) FATOR TERMODINÂMICO (Φ), (C) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO, (D) E (D) COEFICIENTE DE DIFUSÃO QUÍMICA (D), PARA A O PROCESSO DE INSERÇÃO DE ÍONS H^+ E D^+ NO ELETRODO DE VOHCF, EM SOLUÇÕES DE, RESPECTIVAMENTE, H_2SO_4 E D_2SO_4 6 MOL L^{-1} , PARA AS TEMPERATURAS DE 18, 22 E 30°C.....	181
APÊNDICE IX - PARÂMETROS HIPERFINOS OBTIDOS RÂMETROS HIPERFINOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER PARA O MATERIAL DE VOHCF	182
APÊNDICE X - PARÂMETROS HIPERFINOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER PARA OS MATERIAIS DE ZNHCF, COHCF, NIHCF E MNHCF	183

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O consumo de equipamentos eletrônicos portáteis, como celulares, câmeras e laptops e a demanda por carros elétricos e híbridos tem se tornado cada vez maior em todo o mundo.¹ O setor eletromobilístico tem registrado um crescimento há anos. De acordo com o International Energy Outlook 2022², as vendas de veículos elétricos (VE) atingiram o valor de 6,6 milhões em 2022, sendo o dobro das vendas de VE registradas no ano anterior. O número de 120.000 VE vendidos em 2012 é hoje atingido em uma semana.² Debates políticos envolvendo questões ambientais têm se intensificado, destacando preocupações globais como a proibição de combustíveis fósseis e meta de neutralidade climática na Europa até 2050 (Comissão Europeia 2019; Parlamento Europeu 2022). Esses fatores reforçam a necessidade de uma transição de mobilidade. Essas iniciativas têm impulsionado a expansão da eletromobilidade, com subsídios para compras de VE e a ampliação da infraestrutura de carregamento de VE (Comissão Europeia 2019).³ Em 2020, apesar das economias terem afundado sob o peso dos bloqueios causados pela pandemia da Covid-19, as vendas de veículos elétricos estabeleceram novos recordes. Além disso, o desenvolvimento e uso de fontes renováveis de energia como, por exemplo, a eólica e a energia solar fotovoltaica (PV) cresceram significativamente.⁴

Em 2023, houve um aumento de cerca de 36% no investimento em escala global em capacidades energéticas renováveis, para alcançar 473 GW - um novo recorde pelo 22º ano consecutivo. Na Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas de 2023 realizada em Dubai, 130 países comprometeram-se a triplicar a disponibilidade de energias renováveis e a capacidade energética, além de duplicar a taxa anual de energia consumida a partir de fontes renováveis e melhorar a eficiência até 2030. Atualmente, diversos países alteram suas políticas comerciais e industriais frente às questões energéticas. Nos Estados Unidos mais de 250 programas associados a energia limpa foram lançados, criando projetos de fabricação de energias renováveis. Na União Europeia, foi proposta a Lei da Indústria Net-Zero e a primeira fase do mecanismo de controle da emissão de carbono fóssil foi lançada. Essas ações têm aumentado a oferta de empregos no setor das energias renováveis. Além disso, o número de pessoas sem acesso à eletricidade diminuiu globalmente, passando de 756 milhões em 2022 para 745 milhões em 2023.⁵

A busca global pela sustentabilidade energética tem promovido a substituição de combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo por fontes de energia limpa, como a eólica, hidráulica, solar, biomassa, dentre outras. Todavia, algumas dessas fontes não podem ser mantidas em operação constante e uniforme ao longo do tempo, exigindo que haja uma integração dessas a sistemas de armazenamento de energia^{6; 7}, para que seja possível o uso total de fontes de energia renováveis.⁸ Assim, em muitos países industrializados, questões relacionadas a economia, política, tecnologia e meio-ambiente, promoveram avanços no estudo e desenvolvimento de sistemas para armazenamento de energia.

Consequentemente, a busca por energias renováveis, que minimizem impactos ambientais e que sejam de baixo custo têm despertado de bastante interesse no meio acadêmico-científico, com o intuito de atender às demandas da sociedade. Nesse contexto, inúmeras tecnologias têm sido desenvolvidas com o intuito de armazenar energia de forma mais econômica e ecologicamente correta. Entre essas encontram-se, por exemplo, supercapacitores, baterias de íon-lítio e baterias de íon-sódio.^{6; 7; 9}

Para alcançar a eficiência necessária, os materiais eletródicos constituintes desses dispositivos devem exibir elevadas densidades de energia e de potência. Sendo a densidade de energia associada a quantidade de energia armazenada (Wh kg^{-1}), ou carga total (Ah kg^{-1}); enquanto a densidade de potência está associada a corrente, ou potência, máxima que pode ser fornecida pelo dispositivo (W kg^{-1}). O sistema como um todo, deve apresentar alta voltagem de célula e elevada segurança. Materiais que permitem a ocorrência de reações de inserção iônica, em geral, atendem a esses requisitos.⁹

1.1. Baterias

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

As baterias primárias são por definição, aquelas que não possuem a qualidade de serem recarregáveis, como exemplo, existem as de zinco/dióxido de manganês, zinco/óxido de prata, lítio/dióxido de manganês, lítio/dióxido de enxofre, dentre outras. Contudo, as denominadas

baterias recarregáveis ou secundárias, podem ser reutilizadas repetidas vezes pelos usuários e suportam em geral mais de 100 ciclos de vida. Estes ciclos dizem respeito ao número de ciclos de carga/descarga desempenhados pela bateria até que o limite de sua utilização seja alcançado. Elas armazenam a energia fornecida por uma fonte externa ao sistema. A Figura 1 - Gráfico de Ragone¹⁰, compara os valores de densidade de energia e potência das principais baterias estabelecidas comercialmente.

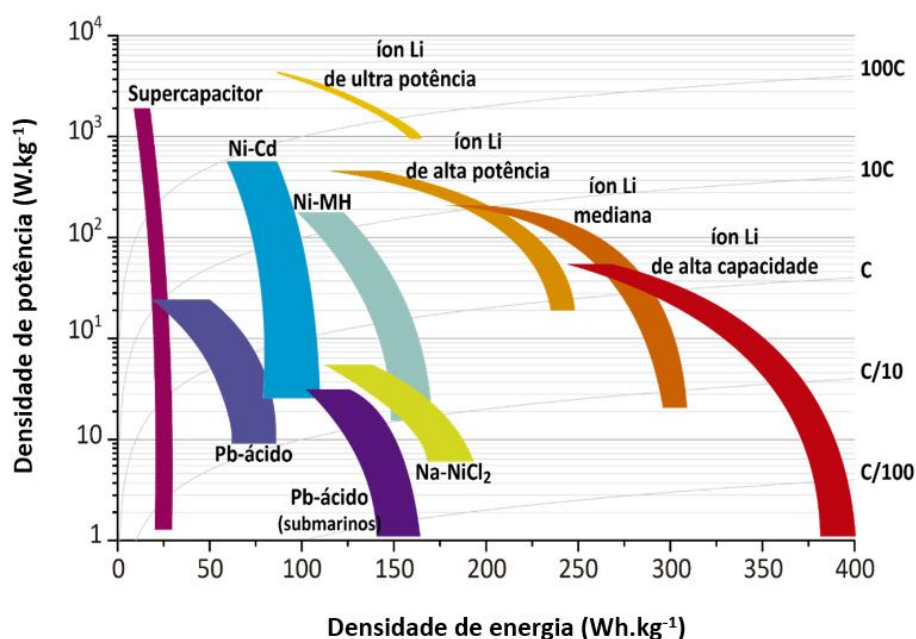


Figura 1. Gráfico de Ragone para diferentes baterias disponíveis no mercado.

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

Esses dispositivos reúnem células eletroquímicas, constituídas por um eletrodo positivo (cátodo) e outro negativo (ânodo). Entre esses eletrodos há um meio condutor iônico, denominado eletrólito, que normalmente são compostos líquidos ou sólidos. Materiais ativos de elevado potencial de redução são normalmente empregados em cátodos, já nos ânodos são utilizados materiais de elevado potencial de oxidação. Em geral, polímeros ou películas microporosas são separadores bastante utilizados. Alguns exemplos de baterias são as de hidreto metálico/óxido de níquel, chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácido), cádmio/óxido de níquel (níquel/cádmio) e as de íon-Li.^{11; 12; 13; 14; 15} Algumas características relevantes de diferentes tipos de baterias são mostradas na Tabela 1.^{16; 17}

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

Bateria	Densidade de Energia (Wh kg⁻¹)	Eficiência Coulômbica (%)	Número de Ciclo de Vida
Ácido - Pb	30 - 50	50 - 70	300 - 500
Ni-Fe	30 - 50	55 - 75	2000 +
Ni-Cd	50	65 - 70	1500
NiMH	50 - 80	65	500 - 800
Íon Li	200 - 300	80 - 99	500 -3000

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

Existem diversos tipos de dispositivos de armazenamento de energia, e as características de cada um deles são determinantes para a eficácia e permanência desses em escala comercial. A Tabela 2 ^{16; 17} apresenta algumas vantagens e desvantagens dessas baterias, destacando alguns dos motivos pelos quais a bateria de íon-Li é atualmente a bateria secundária mais utilizada em escala mundial.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens de baterias recarregáveis

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

Íon-Li	Alta eficiência; Alta densidade energética; Ciclo de vida longo	Alto custo; Limitações quanto a exploração de Li; Problemas de segurança
---------------	---	--

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

1.1.1. Baterias de íon Li

Atualmente, os dispositivos de armazenagem de energia mais largamente empregados em equipamentos eletrônicos portáteis são as baterias de íon-Li. Introduzidas no mercado nos anos 90, essas baterias estão bem estabelecidas no comércio de produtos eletrônicos.⁶ O princípio de funcionamento dessas baterias baseia-se em reações de inserção iônica, no qual íons lítio são inseridos reversivelmente na estrutura de compostos, geralmente lamelares e com possibilidade de transferência redox. Compostos como óxido de metais de transição do tipo LiMO_2 , no qual $M = (\text{Co}, \text{Ni} \text{ e } \text{Mn})$, são os mais empregados como cátodo¹⁸, juntamente com o grafite utilizado como ânodo. A Figura 2 apresenta esses materiais, destacando seus respectivos valores de capacidade específica e a faixa de potencial em que operam.

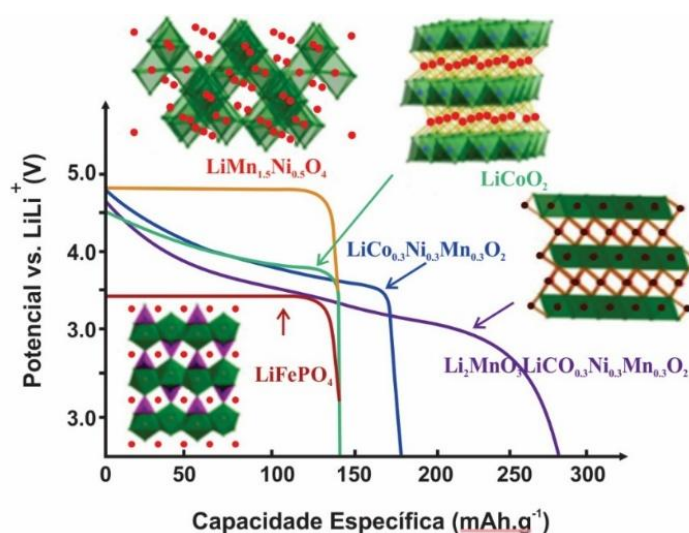


Figura 2. Diagrama dos materiais catódicos comumente utilizados em baterias de íon-Li, com seus respectivos valores de capacidade específica e faixa de potencial.

Fonte: Adaptada de LIU, C. (2016)

1.1.1.1. Limitações das Baterias de íon-Li

Embora as baterias de íon-Li apresentem elevada densidade de energia, elas possuem limitações quanto a densidade de potência e estão associadas a um alto custo de produção. A segurança na operação dessas baterias é outro problema relacionado a estes dispositivos, contribuindo como um dos principais motivos relacionados aos seus elevados custos de desenvolvimento. Casos frequentes de explosão decorrentes da alta inflamabilidade dos eletrólitos orgânicos demonstram a necessidade de correção nos projetos e do desenvolvimento de novas tecnologias.

Quanto à segurança, os eletrólitos convencionais dessas baterias são compostos principalmente de hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6), dissolvido em uma mistura de carbonatos de etileno e dimetil carbonato, dentre outros. Essas substâncias são potencialmente inflamáveis. Quando as baterias são sobrecarregadas, superaquecidas ou submetidas a deformação mecânica e taxas elevadas, pode ocorrer degradação do eletrólito ou dos eletrodos, desencadeando em um curto-circuito interno com ruptura de célula, podendo ocasionar explosões e redução de vida útil. Outro fator que pode gerar curto-circuito, é a deposição de lítio metálico no ânodo de grafite, em condições de carga rápida, quando elevadas densidades de corrente são usadas. Nessa situação, ao invés de ocorrer uma intercalação de íons lítio no grafite, ocorre a eletrodeposição de lítio metálico na forma dendrítica. Esses filamentos formados podem levar a um curto-circuito interno com explosão da célula ou perda significativa de desempenho e vida útil.^{19; 20; 21}

Portanto, as baterias de íon lítio requerem um circuito de proteção para manter uma operação segura. Para que baterias de íons lítio possam atuar em condições seguras de trabalho, elas devem ser associadas a módulos eletrônicos de sistema de gerenciamento de bateria, como o sistema de gerenciamento de bateria (BMS). A função é garantir que as células permaneçam dentro dos limites operacionais seguros, agindo assim que qualquer uma das células ultrapasse seus limites. A eficiência dessa proteção depende da complexidade do BMS, que é projetado para atender a proteção, balanceamento e monitoramento das células. O BMS previne problemas decorrentes de uma sobrecarga, uso excessivo ou curto-circuito, por meio de um controle sistemático dos principais parâmetros, como temperatura, tensão e corrente. Por

questões de segurança, as baterias de íons lítio são constituídas por células associadas a esse sistema eletrônico.^{22; 23}

Uma bateria envolve inúmeros custos associados aos seus diferentes componentes, como ilustrado na Figura 3, que apresenta os custos referentes aos materiais da célula de uma bateria de carro elétrico, do tipo NCM 811, para uma célula e para um módulo ou pacote, constituindo várias células. Assim, é evidente que aproximadamente metade dos custos é associado ao seu sistema de produção e aos componentes eletrônicos. Esses custos incluem as necessidades de vedação, proteção externa das células e módulo, separação adequada dos componentes e do sistema de segurança, envolvendo o BMS.^{24; 25; 23}

Portanto, a obtenção de uma bateria de alta qualidade no final da linha de produção exige a integração de vários processos complexos. Assim, torna-se inteiramente necessário o desenvolvimento de um modelo de custos que inclua simultaneamente as características físicas e químicas das células de bateria, os preços dos commodities, os parâmetros do processo e os aspectos econômicos de uma planta de produção de baterias; para que se avalie os fatores prioritários a serem alterados e assim, ocorra de fato uma considerável redução no custo de produção desses dispositivos. Além disso, o aumento crescente no custo de insumos também contribui de forma significativa para o aumento nos custos desses dispositivos. De acordo com a Trading Economics, o preço do lítio aumentou significativamente nos últimos anos, tendo crescido 14,5% desde o início de 2024.^{7; 23; 26; 27}

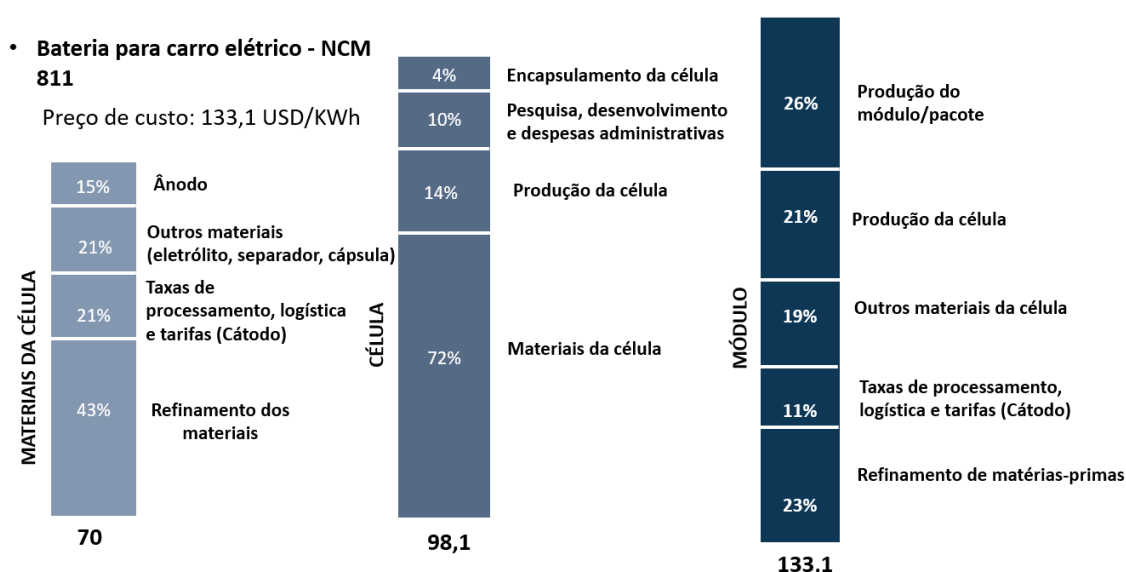


Figura 3. Diagrama de custos referentes a uma bateria NCM 811

Fonte: Adaptado de BERGER, L. (2023)

Outro aspecto importante a ser discutido é a disponibilidade das reservas de lítio no mundo. Em 2022, as reservas mundiais de lítio correspondiam a aproximadamente 26 milhões de toneladas, com destaque para o Chile (35,70%), Austrália (23,80%), Argentina (10,36%) e China (7,68%), sendo o restante distribuído entre diversos países, inclusive o Brasil (0,96%). A Austrália se destaca como um dos maiores produtores do mundo. Uma categoria economicamente relevante de minério de lítio, direcionada a reserva e produção, está relacionada a salmouras continentais, com destaque para as do Chile, Argentina e China e Bolívia. Contudo, existem diversos obstáculos que dificultam a exploração devido ao acesso a muitas dessas regiões, devido a questões climáticas e políticas.^{28;29}

Diante de todos esses empecilhos, pesquisadores seguem buscando alternativas ao uso do lítio e de eletrólitos orgânicos inflamáveis. E dentre as novas tecnologias em pesquisa e desenvolvimento se encontram as baterias baseadas na inserção de íons sódio e o uso de eletrólitos aquosos. Ambas as abordagens permitem uma redução significativa no custo de produção destas baterias, além de aumentar a sua segurança, já que eletrólitos aquosos não são inflamáveis. Todavia, os aspectos negativos desta mudança estão associados a significativa redução na tensão de descarga das baterias. O sódio, por exemplo, apresenta um potencial de redução menos negativo que o lítio, reduzindo assim a tensão de célula; enquanto que o uso de eletrólitos aquosos limita o potencial de célula à janela de estabilidade da água, que é de cerca de 1,23 V.^{26; 30}

A enorme demanda do mercado por esses equipamentos eletrônicos impulsionam busca e desenvolvimento contínuo de produtos que desempenham papel fundamental na constituição desses dispositivos.⁶ Uma elaboração adequada de uma bateria é essencial para assegurar uma operação que não envolva riscos aos usuários. Inúmeras adversidades atribuídas as baterias podem ser evitadas tomando-se as devidas precauções durante a configuração do produto e sua integração no equipamento a ser utilizado. Sendo uma grande vantagem a versatilidade quanto ao design dessas baterias de inserção iônica.³¹

1.1.2. Célula Eletroquímica

Uma célula eletroquímica, que exemplifica o funcionamento de baterias desse tipo, é composta dois eletrodos sólidos, denominados cátodo e ânodo, imersos em um eletrólito, esse eletrólito pode ser uma solução contendo tetrahidrofurano, carbonato de dimetileno e carbonato de propileno, dissolvidos em sais de lítio, como LiClO_4 , LiPF_6 e LiAsF_6 . O material utilizado para o cátodo é geralmente um óxido de metal de transição com uma estrutura adequada à inserção iônica, como o óxido lamelar de lítio e cobalto - LiCoO_2 , ou o óxido de manganês e lítio - LiMn_2O_4 com uma estrutura de túnel. Para o ânodo, normalmente é utilizado um material oriundo do carbono grafite, com estrutura em camadas, ou compostos de grafite e silício.^{27; 31} Esses materiais de inserção podem ser classificados quanto às suas estruturas, como mostrado na Figura 4³².

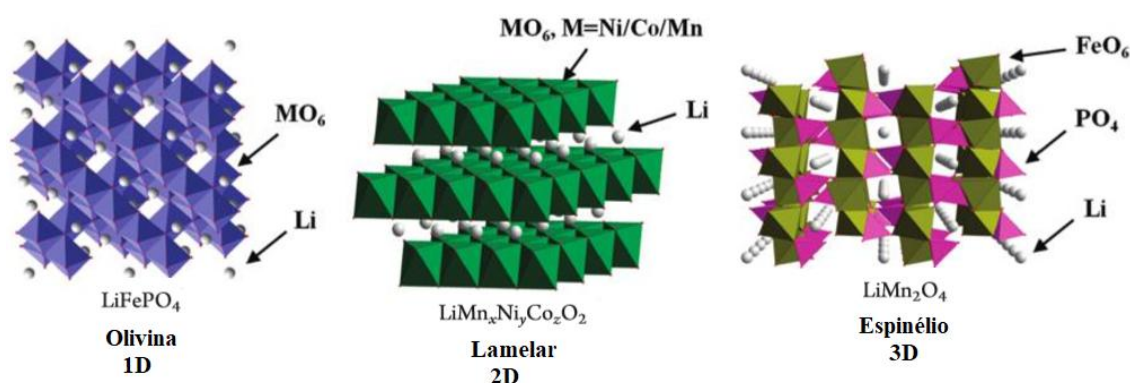
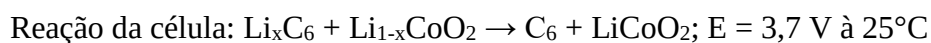


Figura 4. Estruturas dos compostos de diferentes dimensionalidades difusionais (1D, 2D e 3D).

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

Em uma bateria de íons lítio, os materiais ativos que compõem o eletrodo positivo participam de ciclos de carga/descarga, nos quais os íons Li^+ são incorporados e removidos de forma reversível. Esse processo, conhecido como inserção iônica, ocorre sem causar mudanças estruturais significativas na estrutura cristalina do material, sendo esse processo denominado de reação topotática. Por sua vez, o material que constitui o eletrodo negativo, atua como um hospedeiro, incorporando os íons de forma reversível durante o funcionamento da bateria.

O mecanismo de funcionamento das baterias de inserção/intercalação iônica é ilustrado no diagrama da Figura 5¹⁸. Inicialmente, durante a etapa de carga do dispositivo, ocorre a desinserção dos íons Li do LiCoO₂ em direção ao eletrólito, onde ocorre o processo de oxidação. Em seguida, esses íons são inseridos no grafite, resultando no processo de redução. De forma concomitante, através do circuito externo, ocorre a migração de elétrons do eletrodo negativo para o positivo. Como o processo de carga não espontâneo torna-se necessário a utilização de uma fonte externa de energia elétrica. Durante o processo espontâneo de descarga da bateria ocorre o inverso: os íons Li⁺ são extraídos do grafite (Li_xC₆) e reinseridos no Li_{1-x}CoO₂.^{13; 26; 32; 33} Desse modo, ocorrem de forma simultânea os processos de difusão iônica de íons Li⁺ e a condução eletrônica no estado sólido ao longo da estrutura dos compostos eletroquimicamente ativos. Essas etapas são acompanhadas por reações de oxirredução e alterações de natureza estrutural e morfológica. As equações eletroquímicas a seguir representam, respectivamente, o processo de descarga e a célula eletroquímica:



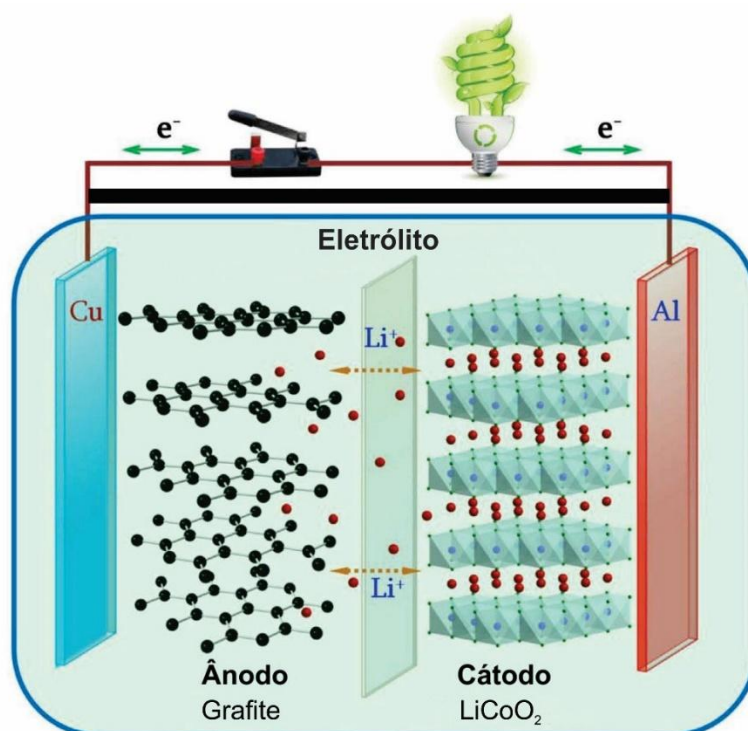


Figura 5. Esquema de operação de bateria de inserção iônica de íon-Li.

Fonte: Adaptada de LIU, C. et al. (2016)

1.1.3. Potencial de uma célula eletroquímica

No contexto de materiais, o potencial das semirreações de inserção e desinserção de íons influencia no potencial gerado por esses dispositivos. A tensão é calculada pela diferença entre os potenciais das espécies catódicas e anódicas envolvidas no processo:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} \quad \text{Equação 1}$$

Ao se tratar de uma célula eletroquímica é importante relacionar o potencial da célula com a energia livre de uma reação de oxirredução. Considerando o processo de descarga de uma bateria, sendo este espontâneo, pode-se dizer que a energia livre de Gibbs (ΔG) será negativa. Sendo essa relação dada pela Equação 2, em que F é a constante de Faraday e n o número de elétrons envolvidos na reação.³⁴

$$\Delta G = - nFE_{\text{célula}} \quad \text{Equação 2}$$

Ademais, quando há variação na composição do sistema reacional, a energia de Gibbs além de possuir contribuição eletrônica apresentará também uma contribuição iônica, essa relação apresentada na Equação 3 engloba ΔG° , que representa a diferença entre as energias de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes envolvidos na reação nos seus respectivos estados padrão, R é a constante dos gases reais, T é a temperatura absoluta e Q o quociente reacional, que envolve a razão entre as atividades dos produtos e reagentes.³⁴

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{Equação 3}$$

Assim, por meio de um desenvolvimento matemático substituindo a Equação 2 na Equação 3, obtém-se a denominada Equação de Nernst (Equação 4), sendo R é a constante dos gases reais, T a temperatura absoluta, Q o quociente reacional, n o número de elétrons envolvidos na reação e F a constante de Faraday.³⁴

$$E_{\text{célula}} = E^\circ + \frac{RT \ln Q}{nF} \quad \text{Equação 4}$$

Durante as etapas de carga e descarga de uma bateria, o valor de seu potencial sofre alterações. Tal modificação pode ser associada a uma variação da concentração iônica na estrutura do composto que, por sua vez, afetando a energia de Fermi da estrutura de bandas dos eletrodos positivo e negativo. O nível de energia de Fermi (E_F) pode ser correlacionado com o potencial químico, μ_e , dos elétrons de valência no material.³³

$$E_F = \mu_e \quad \text{Equação 5}$$

Este é um estado energético considerado hipotético; no qual em um diagrama de densidade de estados, corresponde ao nível energético com probabilidade de ocupação de 50%. Entretanto, é um parâmetro termodinâmico estabelecido de forma precisa.

Analogamente a Equação 1, que corresponde a voltagem de circuito aberto (V_{OC}), pode-se obter a Equação 6. Sendo μ_C e μ_A os potenciais químicos do cátodo e ânodo, z o número de elétrons inseridos e e a carga eletrônica.³⁵

$$V_{oc} = \frac{\mu_C - \mu_A}{ze} \quad \text{Equação 6}$$

Um dos requisitos para que uma bateria atue de forma eficiente e segura, dentre outros fatores, é que o potencial químico do cátodo e do ânodo estejam dentro da faixa de estabilidade do eletrólito. O diagrama da Figura 6 representa de maneira simplificada os estados de energia de uma bateria. Os materiais dos eletrodos (cátodo e ânodo) tem seus estados de energia definidos pelos níveis de Fermi; aqui representados pelo potencial químico dos elétrons ($\mu_{\text{ânodo}}$ e $\mu_{\text{cátodo}}$) nestes materiais. A diferença de energia entre estes estados é o potencial de célula, também conhecido como potencial de circuito aberto (V_{oc}). Em relação ao eletrólito, constituído por espécies moleculares, os níveis inferiores correspondem ao estado HOMO (highest occupied molecular orbital) e os níveis mais altos ao estado LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). A região indicada por E_g é a janela de estabilidade deste eletrólito.^{33; 36}

O diagrama de estados energéticos apresentado na Figura 6 mostra que a faixa de estabilidade do eletrólito encontra-se entre os orbitais LUMO e HOMO do eletrólito. Para que a bateria possa operar neste eletrólito, o potencial químico (nível de Fermi) do ânodo deve estar abaixo do estado LUMO do eletrólito. Do mesmo modo, o potencial químico (nível de Fermi) do cátodo deve estar acima do estado HOMO do eletrólito.³⁷ Dessa forma, ao decorrer os processos de carga e descarga não ocorrerá degradação do eletrólito.^{38,7}

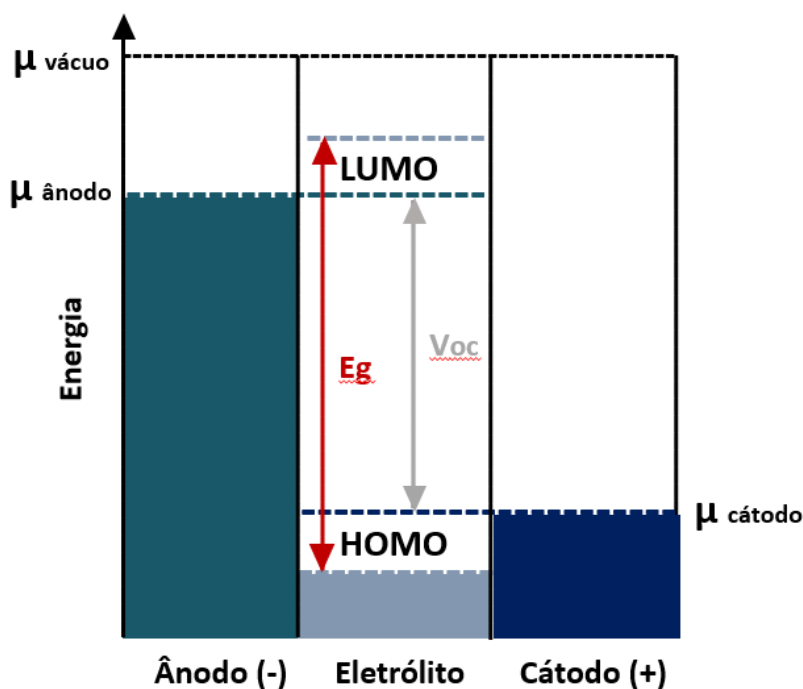


Figura 6. Diagrama dos níveis energéticos envolvidos em uma bateria de íons Li.

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

1.1.4. Eletrólito Aquoso

Estudos eletroquímicos envolvendo eletrólitos aquosos aplicados a baterias recarregáveis estão sendo amplamente estudados. As principais razões incluem a elevada condutividade iônica, o menor custo em comparação a sistemas não-aquosos e, principalmente, por não serem inflamáveis.^{39,40} Baterias de íon Li, por outro lado, enfrentaram diversos problemas de segurança e impacto ambiental devido ao uso de eletrólitos orgânicos voláteis, inflamáveis e tóxicos.⁴¹ O uso de eletrólitos aquosos elimina esses inconvenientes, aumentando a segurança dessas baterias e reduzindo os riscos frequentemente associados aos eletrólitos orgânicos empregados nesses dispositivos.

Além disso, baterias de eletrólitos aquosos, em princípio, não necessitam de uma selagem eficaz para impedir a entrada de vapor de água. Se a quantidade de eletrólito for adequada ao dispositivo e se este for absorvido sobretudo pelos separadores, essa bateria poderá operar isenta de manutenção sob uma condição selada.

Desse modo, a segurança inerente desses dispositivos de armazenamento energético com base aquosa, revelam que os mesmos podem contribuir positivamente para aplicações de armazenamento de energia estacionária em larga escala, como as redes elétricas inteligentes - *smart grids*. Esses sistemas promovem a geração, transmissão e distribuição de energia elétrica de forma mais eficiente e sustentável, utilizando fontes energéticas renováveis. Por essas razões, as baterias recarregáveis que fazem uso de eletrólitos aquosos são candidatas favoráveis a aplicação quando grandes quantidades de energia precisam ser armazenadas.⁸

Entretanto, um fator prejudicial associado a esse tipo de eletrólito é a tensão teórica de decomposição de 1,23 V. Sendo assim, ao se tratar de baterias em meio aquoso faz-se necessário a avaliação da faixa de potencial na qual a água irá sofrer oxidação ou redução.⁴⁰ Uma estratégia para superar a limitação da janela de estabilidade da água, seria a expansão dessa faixa por meio do uso de altas concentrações de sais dissolvidos, um mecanismo conhecido como soluções de água em sal (*water-in-salt*). Nestes eletrólitos, uma alta concentração de sal no eletrólito é utilizada para gerar a formação de uma camada de passivação sobre o eletrodo, normalmente denominada de interface de eletrólito sólido (SEI), que estende a janela de estabilidade, como mostrado na Figura 7.⁴² Além disso, a formação dessa película também inibe o processo corrosivo, protege contra a sobrecarga e aumenta a absorção do separador quanto ao eletrólito.^{42;}^{43; 44} No entanto, o maior inconveniente deste tipo de abordagem é o custo muito elevado dos sais utilizados, como LiTFSI (*Lithium bis-trifluoromethanesulfonylimide*).

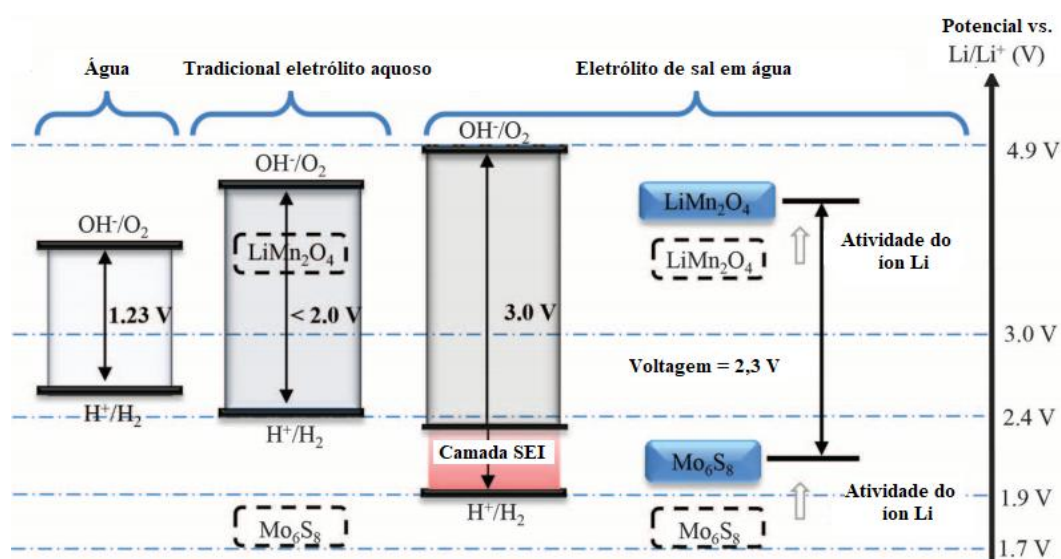


Figura 7. Diagrama da janela de estabilidade eletroquímica da água expandida para eletrólitos de água em sal, juntamente com os pares redox referentes ao cátodo LiMn_2O_4 e ânodo Mo_6S_8 .

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

Em baterias de inserção iônica, os eletrodos constituídos pelo material ativo devem operar dentro dessa faixa de potencial do eletrólito. Além disso, os materiais devem possuir estruturas com cavidades, ou sítios estruturais, adequados para a inserção e desinserção iônica, bem como estabilidade contra transições de fase. O diagrama da Figura 8 ⁴⁵ apresenta a faixa de potencial de estabilidade eletroquímica da água em função do pH e os potenciais redox de alguns grupos de compostos usados como cátodos que atendem à essas condições. Entre esses estão os denominados hexacianoferratos (HCF).

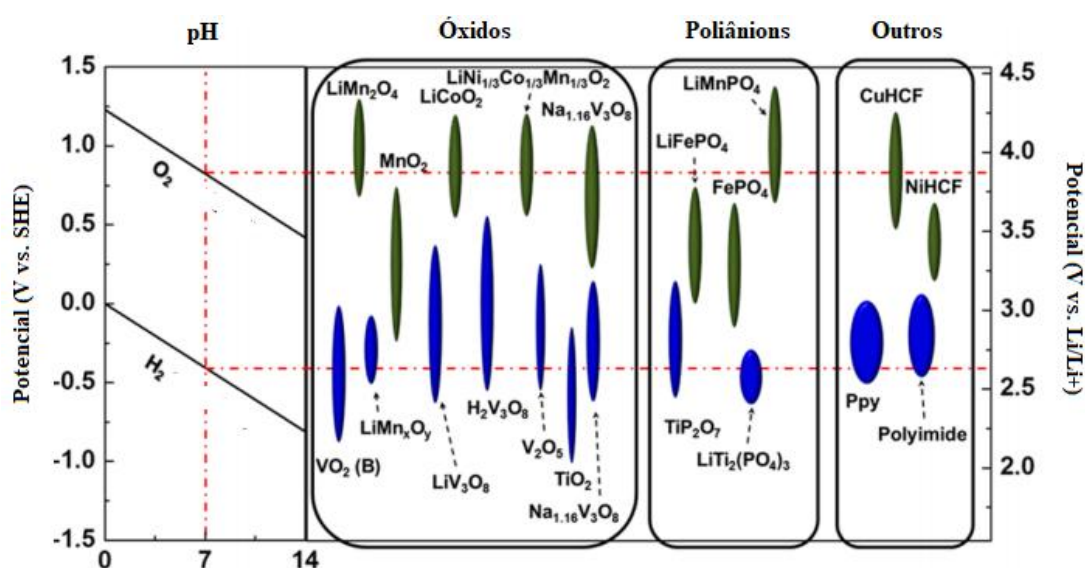


Figura 8. Diagrama de Pourbaix da água em função do pH e os potenciais redox de compostos utilizados em baterias de inserção iônica.

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

De acordo com dados reportados por Chao et al. (2020), determinados compostos são possíveis de serem aplicados com eficiência em baterias aquosas. O diagrama da Figura 9 apresenta uma comparação de peso iônico, raio do cátion e raio hidratado de íons típicos. Baterias aquosas de Li têm sido bastante exploradas. Entre os íons metálicos univalentes, o íon K^+ possui um menor raio hidratado em comparação aos íons de Na^+ e Li^+ , o que sugere que as baterias aquosas de íons K^+ podem exibir uma maior condutividade iônica, permitindo maior capacidade de armazenamento energético. Além disso, estudos recentes envolvendo íons metálicos multivalentes, como o Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} . Porém, devido ao grande tamanho de seus íons solvatados há uma maior dificuldade de inserção de seus cátions nos materiais dos eletrodos, resultando em uma baixa reversibilidade do sistema. Em contraste, o Zn^{2+} apresenta vantagens como a alta reversibilidade e um potencial redox -0,763 V em meio aquoso. Sendo este um potencial candidato para o desenvolvimento desses dispositivos de armazenagem energética.

Quanto aos íons não metálicos, que incluem ânions como hidroxilas, haletos e cátions como o próton e amônio, geralmente, possuem massa molar mais leve e exibem tamanho iônico

hidratado menor em comparação aos íons metálicos, o que resulta em rápida difusão e contribui possivelmente para um melhor desempenho eletroquímico dos compostos nessas soluções.⁴⁶

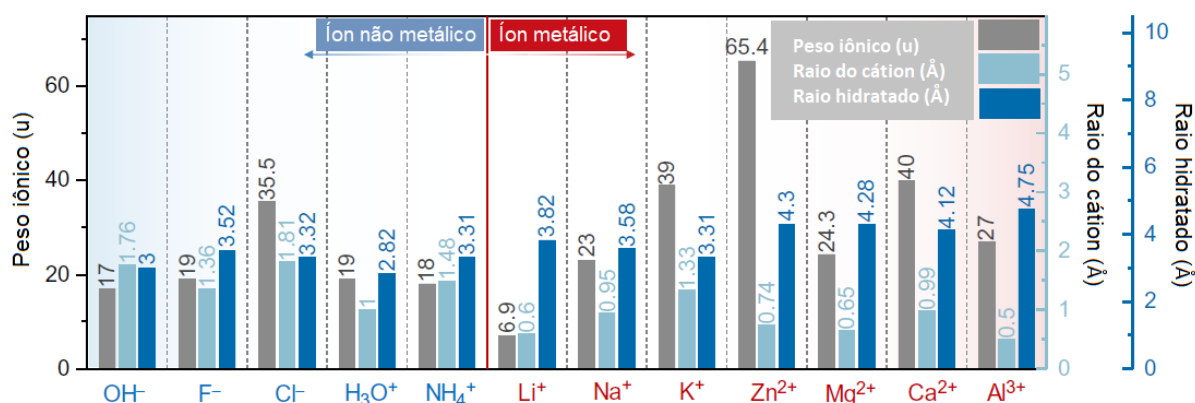


Figura 9. Diagrama de comparação entre características específicas de típicos íons, metálicos e não metálicos, como peso iônico, raio do cátion e raio hidratado.

Fonte: Adaptada de CHAO, D. et al. (2020)

Desse modo, é possível afirmar que existem diversas possibilidades quanto ao tipo de íon a ser utilizado em baterias aquosas. Suas características específicas influenciam diretamente na difusão iônica nos compostos catódicos ou anódicos, impactando no desempenho eletroquímico dos dispositivos energéticos a serem estudados. A Figura 10 apresenta um diagrama que compara a capacidade específica para variadas taxas de corrente aplicadas à diversos cátodos de HCFs, em baterias aquosas contendo os íons K⁺, Na⁺ e H⁺. Entre os materiais analisados, o MnHCF substituído com Fe apresentou maior capacidade específica, variando de 130 a 80 mAh g⁻¹.⁴¹

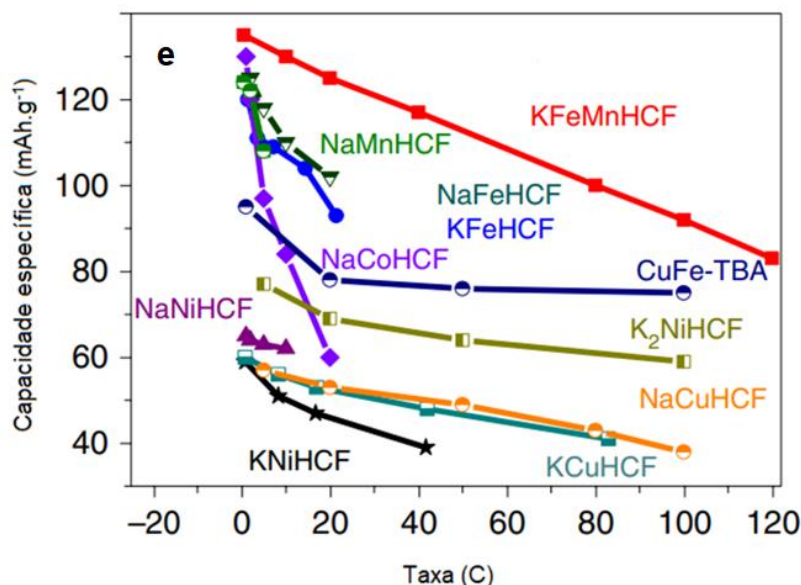


Figura 10. Diagrama de capacidades específicas apresentadas para diversos cátodos de Hexacianometalatos em variadas taxas C, relatados em baterias aquosas de íons K⁺, Na⁺ e H⁺.

Fonte: Adaptada de JIANG, L. et al. (2019)

1.1.5. Derivados do Azul da Prússia: Hexacianoferratos

Um dos materiais de coordenação mais antigos no qual se tem conhecimento, e que há anos é empregado como pigmento, é o denominado Azul da Prússia (PB). Este composto, de fórmula química $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, foi reportado pela primeira vez no século XVIII.⁴⁷ Em 1978, estudos realizados por Neff, evidenciaram que com a deposição eletroquímica do Azul da Prússia na superfície de um eletrodo eram formadas camadas eletroativas. Esse resultado alavancou estudos relacionados às propriedades fundamentais desse material.⁴⁸

Compostos de coordenação análogos ao Azul da Prússia (PBAs), denominados hexacianoferratos (HCFs), quando um dos metais envolvidos é o ferro, de fórmula estrutural $\text{A}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Fe, Cu, Ni, Co, Ti, Zn, In, Ga, Cd; M' = Fe, Ru, Os, Rh, Mn; A = cátion monovalente) possuem rede tridimensional com metais interligados através de pontes de cianeto. A estrutura dos PBAs, compostos formados por meio da substituição dos sítios de

ferro do PB por diferentes metais de transição, difere de forma substancial da estrutura de materiais ativos comumente usados em reações de inserção iônica, devido a seus grandes canais e interstícios na estrutura cristalina, além da intensa presença de vacâncias.

A estrutura dos PBAs, depende do modo de preparo do material empregado, podendo apresentar arranjos cristalinos diferenciados quando diferentes cátions metálicos constituem esses compostos. Em contrapartida, a rede cristalina do composto de PB é constituída de uma estrutura cúbica, de aproximadamente 10 Å, com cátions de metais de transição em coordenação octaédrica com grupos cianeto.⁴⁹ Os PBAs são comumente sintetizados por um processo de precipitação simples e rápido, resulta em uma elevada formação de vacâncias na estrutura cristalina aberta.^{50; 51} Essas vacâncias de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ influenciam no desempenho dos eletrodos, aumentando a condutividade iônica e estabilizando a estrutura cristalina. Contudo, estruturas com elevado teor de vacâncias podem se tornar instáveis e propensas a colapsar durante a ciclagem.⁵²

O composto original PB é constituído por dois tipos de Fe (3: 4 razão entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente), resultando em 25% de vacâncias de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, que podem ser ocupadas por moléculas de água.^{53; 54} A água pode ser classificada como água adsorvida, de hidratação e cristalização. Sendo que a água fisicamente adsorvidas na superfície ou nos sítios intersticiais podem ser facilmente removidas. Contudo, a água coordenada pode se ligar aos íons Fe modificando seus estados eletrônicos ou dos grupos $\text{Fe}(\text{CN})_6$ e dificultando sua remoção⁵⁰. Nos materiais PBAs, a água intersticial pode afetar significativamente o seu desempenho eletroquímico^{52; 55}, uma vez que o elevado teor de água bloqueia os sítios redox ativos e captura os íons inseridos, além de promover um colapso estrutural.⁵²

A Figura 11⁵⁶ mostra a estrutura cristalina cúbica para PB/PBA: M = Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Cd, Os e Zn. Com o tamanho desses sítios é possível que o composto acomode cátions hidratados e moléculas de água nos interstícios formados pelo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ octaédrico, bem como nas vacâncias ou sub-cubos presentes na estrutura. Dependendo do estado de oxidação dos metais de transição presentes na estrutura, a célula unitária do PBA pode acomodar até 8 íons nesses subcubos.^{57; 58; 59}

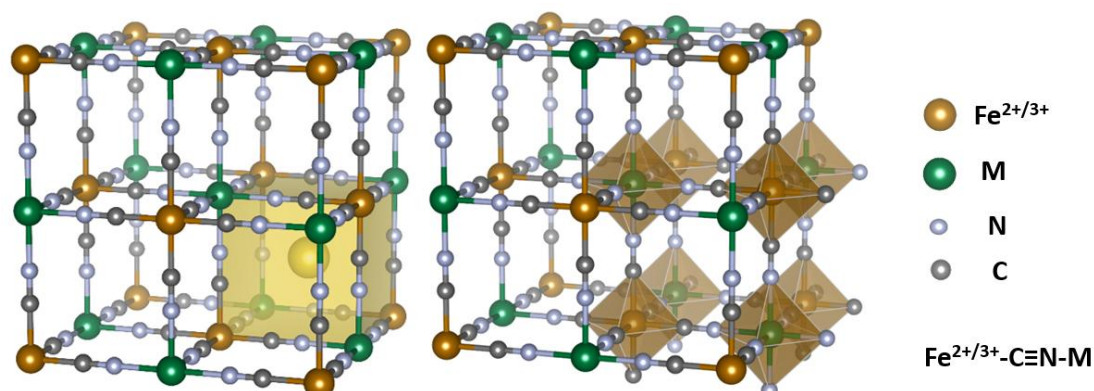


Figura 11. Estrutura cristalina cúbica do PB e análogos.

Fonte: Elaborada por MENDES, J. (2017) a partir do Cif #4343748.

Quanto aos estados eletrônicos do composto de PB, estudos realizados por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer indicaram que o Fe^{2+} está predominantemente no estado baixo-spin (LS), onde o ferro se encontra ligado ao grupo CN^- por meio de átomos de carbono, um sítio associado a ligantes de campo forte. Por outro lado, o Fe^{3+} encontra-se no estado alto-spin (HS), ligado ao mesmo grupo CN^- por meio de átomos de nitrogênio, um sítio associado a ligantes de campo fraco devido as vacâncias existentes na estrutura.^{60; 61; 62}

Os Hexacianoferratos apresentam entre si diferentes valores de potencial, devido a influência da natureza do íon metálico e dos íons que inserem na rede cristalina. Além disso, apresentam notáveis propriedades eletroquímicas, resultantes da estrutura química aberta a qual compartilham. Apresentam ainda atividade redox nos íons de metais de transição presentes no composto. O mecanismo apresentado na Figura 12 evidencia essa atividade redox ocorrida no composto de PB, no qual durante o processo de oxidação, em torno de 0,4 V vs. SHE, os elétrons são transferidos do composto para o circuito externo e um íon K^+ é desinserido da rede. Por outro lado, no processo de redução próximo de 0,4 V vs. SHE, quando um elétron é entregue pelo circuito externo e um íon K^+ do eletrólito é inserido na rede. Em baterias de inserção o processo de redução do cátodo ocorre de forma espontânea e pode ser associado à descarga da bateria, enquanto o processo de oxidação deve ser induzido por uma variação de potencial ou corrente externa e corresponde a carga do dispositivo energético.⁶³

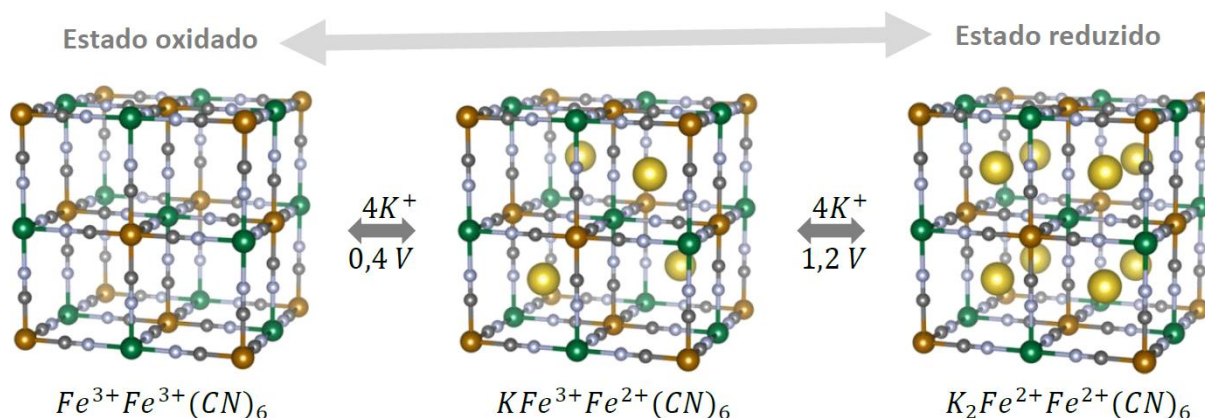


Figura 12. Diagrama do mecanismo de eletroinserção de íons K^+ , representados pelas esferas amarelas, em uma célula unitária de PB. Os potenciais indicados são apresentados vs. SHE.

Fonte: Elaborada por MENDES, J. (2017).

Tal mecanismo de eletroinserção, associado aos processos de oxi-redução ocorridos no sistema, promove em muitos casos uma modificação estrutural nesses compostos (Figura 13).⁶⁴ A estrutura dos PBAs varia principalmente entre cúbica, monoclínica, romboédrica e tetragonal, de acordo com as quantidades de vacâncias e moléculas de água presentes e também dependendo do tipo de íon inserido na estrutura cristalina do composto; bem como circunstâncias externas, como exemplo a temperatura. Sendo que o tratamento térmico e as espécies iônicas inseridas desempenham uma função importante no amortecimento das vibrações transversais dos átomos de C e N, modificando desse modo a estrutura cristalina dos PBAs.^{64; 65; 66}

Diversos pesquisadores reportaram tais alterações estruturais com base em seus trabalhos, como exemplo, os materiais de Mn-PBAs que sofreram interessantes transições trifásicas de monoclínica para cúbica e depois para tetragonal com um número decrescente de íons inseridos na estrutura cristalina⁴¹. Já foram observadas também transições de fase múltipla para Fe-PBAs, de romboédrico para cúbico e de cúbico para tetragonal⁶⁷, quanto aos Mn-PBAs dopados com Fe, houve uma transição da estrutura cúbica para tetragonal⁶⁸ e Co-PBAs de

monoclínica para cúbica e de cúbica para tetragonal⁶⁹. Ademais, para os materiais de Ni-PBAs, houve uma evolução estrutural com uma transição de fase de romboédrica para cúbica.^{70,66}

Fonte: Retirada de FAYAZ, M. et al. (2024).

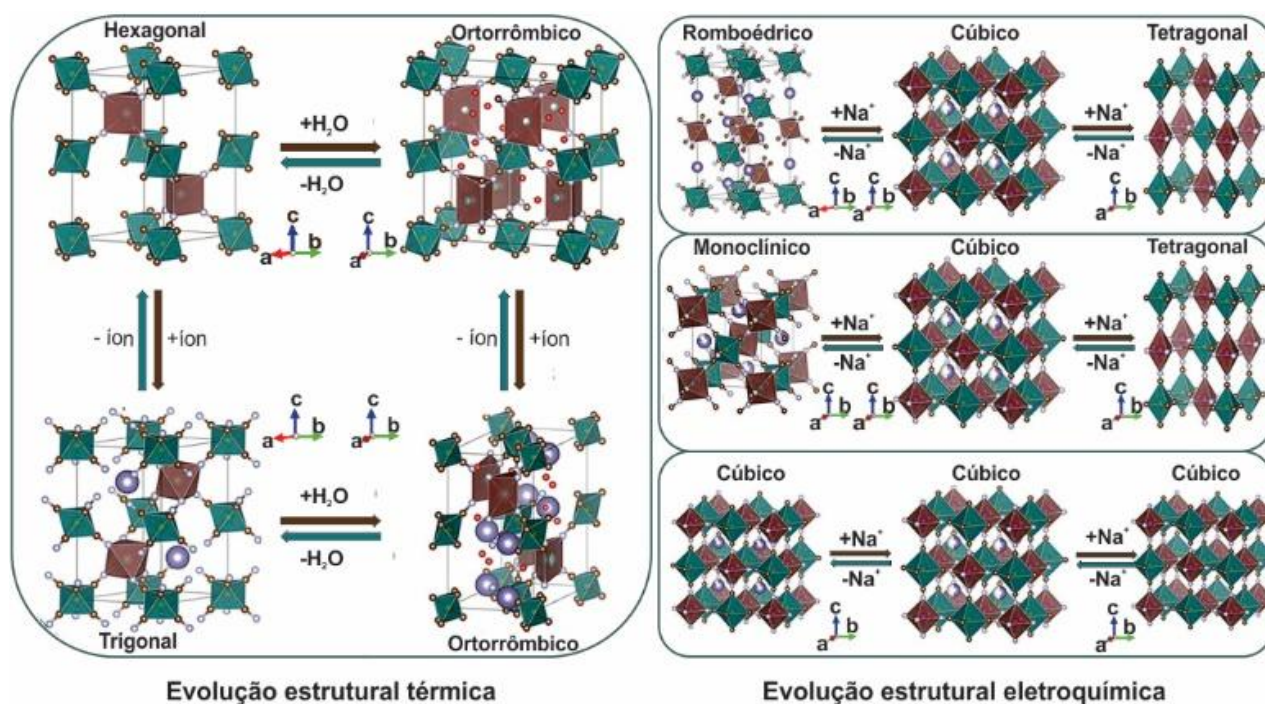


Figura 13. Evolução estrutural dos PBAs.

Eletrodos constituídos por esses compostos, ao operarem em eletrólito adequado, exibem cinética rápida, alta eficiência e extenso ciclo de vida.⁷¹ De acordo com publicações recentes, os PBAs têm se mostrado altamente reversíveis em reações de inserção iônica, considerando a viabilidade em inserir diversos íons.

Um indício desse fato, reportado por Padigi et. al. (2015) é que o composto Hexacianoferrato de Bário demonstrou reversível capacidade, em torno de 56 mAh.g^{-1} eficiência coulômbica de 94%, ao fim de 30 ciclos de carga/descarga.⁷² E resultados ainda superiores foram exibidos pelo Hexacianoferrato de Cobre (CuHCF) na inserção de íons Na^+ , com retenção de capacidade em torno de 80% após 40000 ciclos de carga/descarga e eficiência coulômbica próxima de 100%, sob taxa de C/6⁷¹.

Estudos realizados por Wessells et. al. (2011) mostraram que tanto o CuHCF quanto o Hexacianoferrato de Níquel apresentaram alta taxa de capacidade durante a inserção de íons H^+ e NH_4^+ . Entretanto, em uma avaliação do comportamento desses materiais durante um período de ciclagem prolongada, a uma taxa de 8,3 C com inserção de íons Li^+ , Na^+ , K^+ e NH_4^+ , o CuHCF se destacou mostrando excelente durabilidade durante a ciclagem no eletrólito contendo o íon K^+ , retendo 99% de sua capacidade após 500 ciclos.⁷³

Além desse composto, dados repostados por Shao et al. (2019) mostraram que o material $Na_2CoFe(CN)_6$ (CoHCF), utilizado como material catódico em estudos de baterias aquosas de íons de sódio (ASIBs), apresentou estabilidade e retenção de capacidade próxima de 100% em taxa 2 C ($1\text{ C} = 120\text{ mA g}^{-1}$) após 100 ciclos. E resultados ainda melhores, indicam que após 2000 ciclos em taxas 10 C e 20 C, a capacidade reversível inicial ficou praticamente inalterada.⁷⁴

Outro material dessa classe que tem se mostrado viável como composto de intercalação de íons Na^+ é o Hexacianoferrato de Zinco (ZnHCF). Foi descrito na literatura pela primeira vez, no trabalho de Zhang, L. et. al., o uso desse composto como material catódico para baterias aquosas de zinco. E quando associado a um ânodo de zinco, o ZnHCF gera uma voltagem de 1,7 V, que é o mais alto valor já divulgado para baterias de zinco. Além disso, fornece uma densidade de energia específica de 100 Wh kg^{-1} .⁷⁵

Ademais, dados eletroquímicos do Hexacianoferrato de vanadila (VOHCF) foram reportados em 2017 por Lee et al., indicando uma elevada estabilidade do composto após ciclos de carga/descarga e performance de alta potência.⁷⁶

E de acordo com Tang et al. (2020), o composto $Na_xMnFe(CN)_6$ cúbico de alta simetria mantém a estabilidade estrutural durante o processo repetido de inserção/extração de Na^+ , demonstrando desempenhos eletroquímicos impressionantes com capacidade próxima de 120 mAh g^{-1} a 3,5 V (vs $Na|Na^+$) e retenção de capacidade em torno de 70% em 500 ciclos a uma corrente de 200 mA g^{-1} .⁷⁷ Com base nesses vários exemplos, pode ser explicado o tamanho interesse despertado nos pesquisadores em se utilizar essa classe de compostos^{56; 78}. E de forma complementar a essas características, os PBAs ainda apresentam interessantes propriedades físicas, como a sensibilidade à adsorção e dessorção de moléculas de água⁷⁹ e a atuação como

sensor químico. Sendo ainda os HCFs de Ni, Fe e Cu sensores para os analitos ácido ascórbico, hidrazina e dióxido de enxofre, respectivamente.⁸⁰

1.1.5.1. Inserção de prótons em Hexacianoferratos

Uma seleção adequada de eletrólitos e materiais para a utilização em eletrodos é de suma importância para a aplicação em dispositivos de armazenamento energético. Atualmente muito se tem investigado sobre o uso de hexacianometalatos como eletrodos nesses dispositivos. No entanto, ainda está sendo explorado o uso desses materiais em eletrólitos aquosos, mais especificamente com a inserção de prótons em suas estruturas. Inclusive, um fato interessante é que em soluções ácidas os PBAs apresentam maior estabilidade frente a soluções neutras ou básicas, devido a troca entre ligantes CN e OH, que promove a dissolução e degradação da estrutura do PB.⁸¹

Ademais, já se têm bons indícios de desempenho eletroquímico desses sistemas. Como exemplo, um análogo hidratado do azul de Turnbull (TBA) de $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ investigado em meio aquoso, atuando como um eletrodo de inserção de prótons, apresenta um desempenho extremamente elevado até 6000 C (390 A g^{-1}) à temperatura ambiente e fornece bons valores de capacidade a uma temperatura baixa de -40°C .⁸² Outros resultados relevantes foram apresentados para o composto hexacianoferrato de vanadila (VOHCF), no qual demonstrou notável capacidade reversível de $102,7 \text{ mAh g}^{-1}$ e uma estabilidade excepcional em ciclos, com uma retenção de capacidade de 95,4% durante 10 000 ciclos a 10 A g^{-1} .⁸³ Dados reportados para outro material VOHCF, mostram que esse composto proporciona uma elevada capacidade específica de 108 mAh g^{-1} . Além disso, uma capacidade de taxa bastante elevada (60% do valor inicial a 100 C) e uma ciclagem estável durante dezenas de milhares de ciclos²¹. Outro dado de alta relevância, trata-se de um análogo do azul de Turnbull à base de cobre (CuFe-TBA) que demonstrou excelente desempenho eletroquímico como cátodo para inserção de prótons, atuando em taxa elevada de 4000 C com 50% da sua capacidade de 1 C e em uma ciclagem longa de 0,73 milhões de vezes houve uma retenção de capacidade de 60%.⁸⁴ Desse modo, esses PBAs atuando como eletrodos de inserção de prótons têm grandes perspectivas de aplicação em baterias recarregáveis.

1.1.6. Mecanismos de transporte de prótons

Até o presente momento, a maior parte da atenção de pesquisadores da área de baterias recarregáveis têm sido dedicadas a dispositivos que funcionem com inserção de íons metálicos, a começar pelo já bastante explorado e demandado Li e dentre as novas possibilidades temos como exemplo os íons K, Na, Zn, dentre outros. No entanto, o próton H^+ tem começado a ganhar destaque em baterias aquosas, por possuir a vantagem de ser muito menor que qualquer outro íon metálico, facilitando sua inserção em sítios de vacâncias presentes em diferentes compostos, além da própria natureza da espécie, que permite uma rápida condução de prótons em sistemas aquosos de acordo com o mecanismo de deslocamento postulado em 1886, por von Grotthuss.⁸⁴

Esse mecanismo pode ser explicado como uma quebra na ligação do hidrogênio que seria solvatada pelas moléculas ao redor a partir de uma rede, em que moléculas coordenadas de H_3O^+ , formariam uma rede única de cátions do tipo $H_9O_4^+$ (Eigen) e $H_5O_2^+$ (Zundel). Assim, os íons H^+ seriam transportados e solvatados pelas redes de “cátions aquosos”, gerando um mecanismo de transporte iônico.^{85;86} Ou seja, este fenômeno consiste na doação de um próton de um íon hidrônio para uma molécula de água vizinha, por meio de um rearranjo molecular local, em sua maioria, por meio de rotação, quebra e formação de ligações de hidrogênio⁸⁷; que por sua vez, torna-se também um íon hidrônio até que doe seu próton para outra molécula de água presente na vizinhança. O movimento do próton ocorre sem que haja movimentação das moléculas de água.

No entanto, processo de difusão de prótons, em solução ou em sólidos, pode ocorrer tanto pelo mecanismo de Grotthuss, denominado também de transferência prototrópica, quanto pelo mecanismo denominado veicular.⁸⁷ Neste mecanismo, o próton não migra como íon H^+ , mas sim como íon hidrônio (H_3O^+) ou como NH_4^+ , ligado assim por uma espécie denominada veículo (H_2O ou NH_3).^{88; 89} Ambos os efeitos tem sido observados em diferentes processos de difusão no estado sólido. Sendo assim, necessário compreender melhor os mecanismos envolvendo transporte de prótons em baterias de inserção iônica com o intuito de promover uma otimização dos processos energéticos relacionadas a esses dispositivos.

1.2. Proposta de Trabalho

Com base nos conteúdos apresentados na introdução deste trabalho, a classe de hexacianoferratos possui elevado potencial para aplicação em armazenagem de energia em dispositivos de eletroinserção iônica. Considerando que suas propriedades estruturais e eletrônicas permitem a inserção iônica de forma reversível podendo desenvolver, assim, baterias recarregáveis com considerável desempenho energético. Tais fatores fomentam a proposta do mesmo, que parte do princípio do estudo e desenvolvimento de materiais e sistemas eletroquímicos que sejam constituídos por espécies mais disponíveis e menos agressivas ao meio ambiente e que sejam seguras e mais viáveis economicamente.⁸¹ Sendo assim, o trabalho proposto envolve o estudo eletroquímico dos compostos HCFs de Cu, VO, Zn, Co, Ni e Mn; em soluções ácidas de H₂SO₄, para o estudo da inserção de prótons na estrutura desses compostos. Em confluência com esses dados, estudos iniciais realizados em nosso grupo de pesquisa por Mendes (2017)⁹⁰ e Costa (2020)⁹¹ demonstraram que os materiais CuHCF e VOHCF são capazes de operar reversivelmente frente a eletro-inserção de desses íons, com boas capacidades de energia e operação em taxas de descarga elevadas. Apesar dos relevantes resultados já reportados na literatura para os materiais de CuHCF e VOHCF, estudos mais aprofundados são necessários para uma melhor compreensão dos mecanismos de inserção de prótons (H⁺) nos sistemas contendo esses materiais, bem como resultados mais representativos de desempenho energético. Ademais, serão realizadas novas sínteses, com aquecimento em autoclave, com o intuito de promover o crescimento de partículas por meio da Maturação de Oswald. Nesse processo, ao longo do tempo ocorre uma maior solubilização das partículas pequenas e essas, por sua vez, se agregam as partículas maiores. Assim, aumentando o tamanho das partículas. E em relação aos demais compostos, de ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF se faz necessário um estudo inicial para confirmar se nessas condições já citadas esses compostos seriam possíveis de serem utilizados como cátodos em dispositivos recarregáveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

As atividades deste projeto de pesquisa envolvem a continuidade dos trabalhos iniciados no grupo para estudos físico-químicos e desenvolvimento de compostos hexacianoferratos para aplicação em baterias de prótons (H^+ ou H_3O^+). Serão realizados estudos mais aprofundados nos compostos de $CuHCF$ e $VOHCF$, de forma a alcançar maior compreensão e elucidação de alguns dos mecanismos de inserção de prótons, assim como os processos de difusão e a dessolvatação iônica, transferência de carga e aspectos termodinâmicos. E quanto aos materiais de $ZnHCF$, $CoHCF$, $NiHCF$ e $MnHCF$, será realizado um estudo eletroquímico inicial para confirmar se nessas condições já citadas esses compostos seriam possíveis de serem utilizados como eletrodos em dispositivos recarregáveis.

2.2. Objetivos Específicos

Estes estudos envolvem a síntese e caracterização dos materiais HCFs, a preparação de eletrodos e o estudo eletroquímico em reações de inserção/desinserção de prótons (H^+), utilizando como eletrólito o H_2SO_4 (1,0 a 6,0 mol L^{-1}) para avaliação de desempenho energético. Estes materiais serão submetidos a caracterizações físico-químicas para confirmação das estruturas cristalinas formadas e caracterizações eletroquímicas, de maneira a compreender e elucidar alguns dos mecanismos de inserção iônica, incluindo processos de dessolvatação dos íons, difusão iônica, aspectos termodinâmicos, processos de transferência de carga e estados eletrônicos, incluindo o uso das técnicas de GITT - Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*), Espectroscopia Mössbauer e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).

3. METODOLOGIA

3.1. SÍNTESES DOS HEXACIANOFERRATOS

Inicialmente, foram preparadas duas soluções, a primeira contendo 6,0 mmol do precursor de nitrato ou sulfato do metal de interesse, sendo utilizado para a formação dos compostos de CuHCF, VOHCF, ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF os respectivos reagentes: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98-102%) - Synth; $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (95%) – Merck; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) - Cinética Reagentes e soluções; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) - Dinâmica Química Contemporânea Ltda; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%) - Êxodo científica e $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98-101%) - Synth. E a segunda solução contendo 3,0 mmol de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98,5 a 102%) - Synth; os compostos foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. A primeira solução foi vertida na segunda e em seguida a mistura foi colocada em agitação magnética por 30 minutos entre 25-30°C. A formação desses hexacianoferratos de CuHCF, VOHCF, ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF, pode ser confirmada com a formação de precipitados de cores diversas, respectivamente, vermelho escuro, verde, branco, azul petróleo, verde oliva e bege claro; como mostrado na Figura 14. Em seguida, o material foi purificado por meio de um tubo de diálise - Sigma-Aldrich, imerso em água destilada por 24 horas, sendo a água de troca substituída 4 vezes. A filtração do material foi realizada utilizando-se membrana de nylon com poros de 0,45 μm - Merck Millipore. Por fim, o material foi seco em um dessecador com sílica gel, também a temperatura ambiente entre 25-30°C, sob pressão reduzida.^{62; 63}



Figura 14. Hexacianoferratos obtidos neste estudo

Fonte: Elaborada pelo autor

Dados iniciais reportados por Costa (2020)⁹¹ obtidos em estudos realizados em nosso grupo de pesquisa, demonstraram por meio de um estudo cinético em compostos CuHCF e VOHCF, que ambos os materiais apresentam o mesmo comportamento frente a inserção de prótons, no qual a difusão de íons no interior do material ativo não é o efeito limitante na ocorrência das reações redox observadas, sendo principalmente dependentes da área superficial dos materiais e eletrodos. Ou seja, uma maior eficiência energética de dispositivos que tenham como material ativo esses compostos, depende da obtenção de materiais de elevada área superficial e eletrodos.

Desse modo, a partir desses resultados e considerando que a eficiência de uma bateria pode depender de forma significativa da estrutura cristalina e da morfologia do material ativo dos eletrodos que a constitui, o método a ser utilizado na síntese desses materiais é de suma relevância. Sendo assim, foi elaborado um novo procedimento de síntese com o intuito de promover um crescimento de partículas em HCFs.

Uma metodologia comumente utilizada na síntese de nanomateriais abrange reação em estado sólido, em autoclave. Nesse processamento solvotérmico em autoclave a transferência energética ocorre por meio de processos físicos de convecção, condução e radiação de calor a partir da área superficial do material. Os primeiros trabalhos relacionados com a síntese hidrotérmica de PB e seus análogos são de Yang et al. (2006) e Zheng et al. (2007), no qual relataram a síntese de microcubos de Verde de Berlim e Azul da Prússia. Nesses trabalhos, foram realizadas uma típica síntese de PB, utilizando o precursor de $K_3[Fe(CN)_6]$ - e após a precipitação do material desejado a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon, selada e mantida a 130°C por 48 horas.^{92; 93}

Por conseguinte, foram então sintetizados os materiais CuHCF.120, CuHCF.150, VOHCF.120 e VOCHF.150, por meio de um procedimento de síntese análogo ao dos materiais de CuHCF e VOHCF, os quais apresentaram melhor desempenho eletroquímico frente os demais compostos estudados (ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF) e com base em estudos realizados em autoclave. Sendo que após a formação de cada precipitado, o béquer foi submetido ao aquecimento em autoclave por 24 horas, sob temperaturas de 120°C e 150°C, com o intuito de aumentar o tamanho das partículas. Em seguida, de modo semelhante, os materiais foram purificados por meio de um tubo de diálise - Sigma-Aldrich, imersos em água destilada por 24 horas, sendo a água do interior trocada 4 vezes. A filtração foi realizada utilizando-se membrana de nylon, com poros de 0,45 μm , Merck Millipore. Por fim, os materiais foram secos em um dessecador com sílica gel, sob pressão reduzida.¹ Esses materiais apresentaram coloração similar os materiais de CuHCF e o VOHCF, respectivamente, vermelho escuro e verde.

3.2. Caracterização físico-química

3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) de pó dos materiais sintetizados foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), em um difratômetro de raios X, modelo Ultima IV/Rigaku, com fonte de radiação $CuK\alpha$, velocidade 0,5° min⁻¹, intervalo de 10 a 90° (2 θ) e passo de 0,02°. Sendo também realizadas no CDTN as análises utilizadas para o Refinamento Rietveld, em um intervalo de 2 a 100° (2 θ), passo de 0,02° e tempo de amostragem

de 2000 segundos. E as análises de DRX *ex-situ*, em eletrodos, foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri), em um difratômetro Panalytical-Empyrean com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, submetido a uma tensão de 45 kV, 40 mA de corrente, com intervalo de 5 a 80° (2θ), passo de $0,05^\circ$ e tempo de amostragem de 600 segundos.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura Integrada a Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV-EDS)

As imagens de microscopia de varredura obtidas por detector de elétrons secundários foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento FEG-Quanta 200-FEI 2006. As amostras foram preparadas por dispersão em álcool isopropílico e depositadas sobre placas de silício, que após secagem foram anexadas em porta amostras de alumínio.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens foram obtidas, no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI, operando a 200 kV, com câmera CCD Orius SC200 da Gatan. As amostras foram preparadas por dispersão em álcool isopropílico e depositadas sobre grades de cobre com malha de 400 mesh recobertas com filme fino de carbono (5 nm).

3.2.4. Análises Termogravimétricas (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas em um equipamento de modelo DTG-60H Shimadzu, com cadinho de alumina, sob atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, até atingir a temperatura de 600°C .

3.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

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

3.2.6. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX)

As análises de Fluorescência de raios X por energia dispersiva foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), em um espectrômetro Rigaku, modelo NEX CG com tubo de raios X com ânodo de paládio. As análises foram realizadas à vácuo, à temperatura ambiente (cerca de 26°C), em amostras secas e sem nenhum tratamento prévio.

3.2.7. Espectroscopia Mössbauer (EM)

As análises por espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), em um espectrômetro convencional, com fonte de ^{57}Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente usando geometria de transmissão. O sistema Mössbauer utilizado possui um transdutor (CMTE modelo MA250) controlado por uma unidade de comando por função linear (CMTE modelo MR351), adquirido da Wissel Instruments e detectores da radiação do tipo contador proporcional com câmara de gás com 97% de Criptônio e 3% de CO_2 na pressão de 1 atm. Os dados experimentais foram ajustados por funções Lorentzianas por meio de mínimos quadrados usando o programa NORMOS 90 (R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg Germany). Os desvios isométricos (IS) foram padronizados em relação a Fe naturais ($\alpha\text{-Fe}$). As análises foram realizadas de maneira *in-situ*, em uma célula eletroquímica desenvolvida no grupo para realização destes experimentos. Dessa forma, foi possível obter espectros durante a operação do dispositivo.

3.2.8. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x foram realizadas no CDTN, de maneira *ex-situ*, em um espectrômetro SPECS, com analisador PHOIBOS 150-MCD e fonte monocromática de Al- $\text{K}\alpha$ (1486,7 eV, 15 kV e 300 W), com energia de passagem de 25 eV e passo de 0,1 eV.

3.3. Caracterização Eletroquímica

3. 3. 1. Preparação dos eletrodos

Os eletrodos foram preparados através da deposição de misturas contendo o material ativo sobre um tecido de carbono (CC4 Plain, Fuel Cell Earth). Inicialmente, foi realizado o tratamento do tecido de carbono, utilizando-se solução de ácido nítrico (65%) - NEON - 8 M, em refluxo por 1 hora aproximadamente. Para que assim, o tecido se torne mais hidrofílico e consequentemente, obtenha uma maior uniformidade da camada dispersa sobre esse.

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

3.3.2. Célula Eletroquímica

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula (Figura 15) constituída por 3 eletrodos (Figura 16): eletrodo de trabalho (WE), contendo o material ativo - Hexacianoferratos (HCFs), contra eletrodo (CE) de platina e o eletrodo de referência (RE) de Ag|AgCl (KCl sat.). Para o contato elétrico no tecido de carbono foram utilizados porta-eletrodos confeccionados em polipropileno ou teflon com contato elétrico de platina.



Figura 15. Adaptação de esquema ilustrativo de célula eletroquímica em meio aquoso, onde estão indicados o eletrodo de trabalho - constituído pelo material ativo (WE), o de referência Ag|AgCl (KCl sat.) e o contra eletrodo, um fio de platina (CE).

Fonte: Retirado de BOLDT, (2015)



Figura 16. Eletrodos utilizados nas caracterizações eletroquímicas, sendo CE o contra eletrodo, RE o eletrodo de referência Ag|AgCl (KCl sat.) e WE o eletrodo de trabalho.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como eletrólito, foram utilizadas soluções de 1 a 6 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ (98%) - Synth. Além de uma solução 4 mol L⁻¹ e outra de 6 mol L⁻¹ de D₂SO₄ (85%) - Sigma-Aldrich. As células foram conectadas aos potenciostatos VMP-3 e SP-200 - Bio-Logic - Science Instruments (Figura 17), para a realização dos estudos eletroquímicos.



Figura 17. Potenciostato VMP-3 Bio-Logic - Science Instruments.

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

3.3.3. Técnicas Eletroquímicas utilizadas

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

3.3.3.1. Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial - Carga/Descarga

A técnica de ciclos galvanostáticos com limitação de potencial (CGPL), executada com corrente constante, é comumente usada para a determinação de capacidades energéticas durante carga e descarga e da reversibilidade de sistemas eletroquímicos. O experimento se baseia em submeter o sistema eletroquímico a uma corrente constante, em uma faixa de potencial pré-estabelecida e, assim, registrar a resposta de potencial por meio de uma curva de potencial versus tempo. Sendo a variável tempo, usualmente convertida para capacidade específica (unidade de mAh.g^{-1}) por meio da razão, do produto entre o tempo e a corrente na qual o sistema foi submetido, pela massa de material ativo presente no eletrodo de trabalho. Desta forma, ciclos de carga e descarga são representados por meio de uma curva de capacidade específica do eletrodo versus o potencial eletroquímico registrado em cada ponto, como mostrado na Figura 18. Por convenção, a intensidade das correntes aplicadas no processo foi baseada na taxa de operação do experimento em múltiplos e submúltiplos de C. Essa taxa C corresponde a densidade de corrente que uma bateria produz, ou seja, a corrente nominal que irá promover a completa carga ou descarga do material ativo presente no eletrodo de trabalho (WE) em um intervalo de tempo de uma hora. Para múltiplos de C, como 2 C, 5 C, 10 C, o tempo em horas para a completa ciclagem seja de carga ou descarga, será o inverso do valor da taxa correspondente, tal qual 0,5; 0,2 e 0,1 horas. Analogamente, pode ser usado tal raciocínio para submúltiplos de taxa C (C/2, C/5, C/10) cujo tempo teórico será de 2, 5 e 10 horas. Sendo assim, o produto da taxa de operação pelo tempo teórico do ciclo será sempre igual a 1.⁹⁴

Para o cálculo das taxas C a serem utilizadas e reportadas neste estudo, foram utilizados dados experimentais preliminares ou valores teóricos. No caso, para os materiais de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 foram utilizadas capacidades energéticas com base em resultados experimentais obtidos para esses compostos CuHCF reportados por Costa (2020)⁹¹ de 60 mAh g^{-1} ; e do mesmo modo, para os de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 foi utilizado o valor de 90 mAh g^{-1} . Por outro lado, para os de ZnHCF, MnHCF, CoHCF e NiHCF foi utilizada a capacidade teórica de 80 mAh g^{-1} .⁹⁵

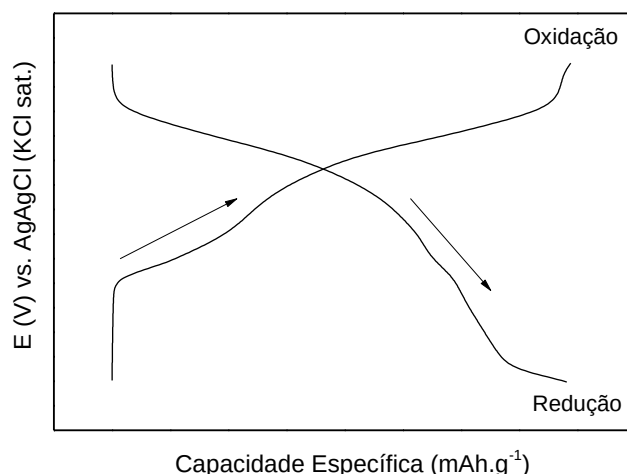


Figura 18. Esquema ilustrativo da técnica de CGPL.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.3.2. Voltametria Cíclica (VC)

Uma técnica usualmente utilizada na aquisição de informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos é a denominada voltametria cíclica (VC). O uso da VC permite que o potencial e parâmetros cinéticos de reações heterogêneas de oxidação/redução e de reversibilidade do sistema eletroquímico, sejam determinados rapidamente. O fundamento do método consiste em aplicar uma varredura em potencial sob o sistema eletroquímico, que por sua vez irá reduzir/oxidar o material ativo, gerando, assim, um pico catódico/anódico de corrente proporcional à concentração desse.⁹⁶ Durante a aplicação da VC, a curva gerada - voltamograma - é determinada pela corrente versus o potencial, como apresentado na Figura 19. Em reações eletroquímicas convencionais em solução, as reações eletródicas são determinadas majoritariamente por dois aspectos: transporte difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo.^{97; 98} No caso de eletrodos de inserção, como os utilizados neste trabalho, o transporte de massa limitante se dá no interior da estrutura dos materiais eletroativos; sendo a resposta eletroquímica dependente destes parâmetros difusionais.

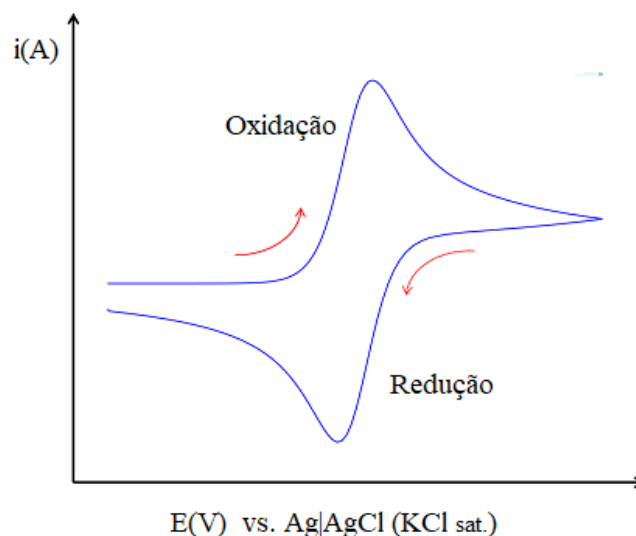


Figura 19. Esquema de um Voltamograma Cíclico.

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

3.3.3.3. Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT)

Na década de 70, os pesquisadores Weppner e Huggins (1977)^{99; 100; 101} contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento da técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT). Para o estudo de caracterização de materiais de inserção, essa técnica tem sido bastante utilizada, pelo fato de fornecer parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Como procedimento da técnica, aplica-se de forma periódica pulsos de uma corrente de polarização, o que permite a inserção/desinserção de pequenos incrementos iônicos (se assemelhando a uma titulação). Após cada pulso o sistema é submetido a etapas de relaxação em circuito aberto. Considerando que o potencial durante a polarização e relaxação seja registrado em função do tempo, a curva ilustrando a resultante deste processo é mostrada na Figura 20.

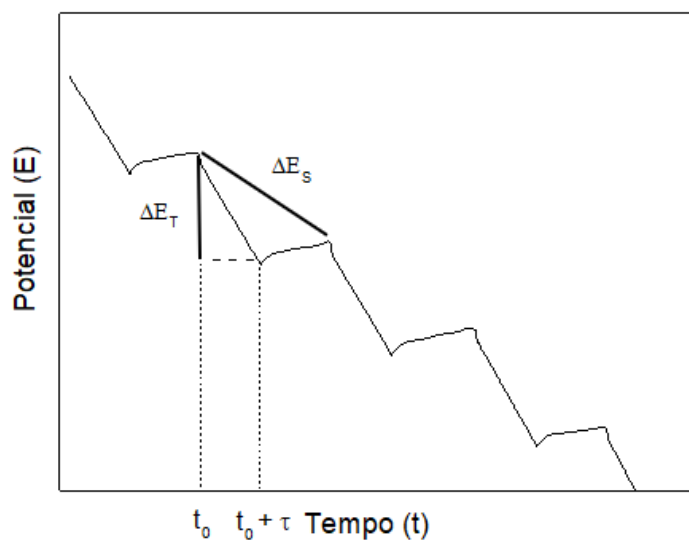


Figura 20. Representação gráfica do procedimento usado na Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente. E_T corresponde a uma mudança de potencial durante a transição;

E_S corresponde a variação de potencial durante o período de relaxação, em circuito aberto, sem aplicação de corrente e τ corresponde ao tempo de pulso de corrente aplicado ao sistema.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Físico-Química

4.1.1. Difração de raios X (DRX)

A partir dos difratogramas obtidos e com o uso do software Cellcalc foram determinados os parâmetros de rede dos compostos preparados utilizando o método de mínimos quadrados. Como esperado, os materiais obtidos apresentam usualmente a estrutura cúbica com grupo espacial Fm-3m. Na Figura 21 são mostrados os difratogramas dos materiais CuHCF, VOHCF, NiHCF e CoHCF que podem ser indexados de acordo com a ficha cristalográfica PDF # 00-073-0689 para a fase cúbica Fm-3m. Nas Figuras 22 e 23 são mostrados os difratogramas dos materiais obtidos em síntese a temperatura ambiente e em elevadas temperaturas, em autoclave, ambas resultaram em uma fase cúbica.

Já o material ZnHCF apresenta uma estrutura diferente. O difratograma mostrado na Figura 24 indica que este material pode ser indexado de acordo com a ficha PDF # 00-086-2067, com sistema romboédrico e grupo espacial R-3c. A Figura 25 mostra o difratograma do MnHCF que apresenta estrutura monoclinica P2₁/c de acordo com a ficha PDF # 00-089-89979. Os parâmetros de rede calculados para todos os materiais, bem com os volumes de célula unitária e o tamanho médio de cristalitos, obtidos pela equação de Scherrer, são apresentados na Tabela 3. Assim, foi possível observar que os parâmetros cristalográficos determinados para esses compostos estão em bom acordo com suas respectivas fichas cristalográficas, onde os parâmetros de rede apresentaram valores em torno de 10 Å. Quanto ao volume de célula (V), os valores variaram de 992-1032 Å³. Por outro lado, por meio da equação de Scherrer foi possível obter o tamanho médio de cristalito (τ) dos compostos estudados que variaram entre 6 e 22 nm.

Ao comparar os materiais de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 foi possível observar que o material de CuHCF.120 apresentou tamanho de cristalito e volume de célula inferior ao de CuHCF; e para o CuHCF.150 foram obtidos valores ainda menores indicando assim que a síntese em autoclave não promoveu um crescimento no tamanho das partículas. Já o volume de célula para os materiais de VOHCF.120 e VOHCF.150 foram um pouco maiores frente ao VOHCF; no entanto, o tamanho de cristalito desses compostos submetidos a alta temperatura foram menores que o VOHCF. Tal fato pode indicar que com a síntese em autoclave os HCFs

de vanadila também tiveram o tamanho de partícula reduzido, porém essas partículas possivelmente encontram-se aglomeradas, em forma de partículas grandes constituídas por nanopartículas. Ademais, o maior cristalito foi apresentado para o material de ZnHCF e o menor para o de VOHCF, corroborando assim com o perfil dos difratogramas dos materiais de vanadila, que apresentam picos bastante largos. Ao se comparar as intensidades dos picos dos difratogramas dos materiais de CuHCF e VOHCF com seus respectivos materiais sintetizados em autoclave, pode-se dizer que os picos dos materiais submetidos a altas temperaturas foram consideravelmente mais intensos.

A intensidade dos picos pode ser influenciada por alguns fatores, dentre eles a posição dos átomos, a proporção entre a quantidade dos átomos de Fe e Cu e a quantidade de moléculas de água presentes na estrutura cristalina. Além disso, a presença de potássio na estrutura do composto também influencia na relação entre as intensidades dos picos referentes aos planos (200) e (220)⁵⁶. Considerando a ausência dos cátions K^+ no material, o pico (220) apresenta aproximadamente metade da intensidade do pico (200), o que pode ser visualizado para os materiais de vanadila. Contudo, a presença de potássio na estrutura cristalina, gera um aumento na intensidade do pico (220), se tornando próximo da intensidade do (200).

Dentre todos os difratogramas apresentados para os materiais de sistema cristalino cúbico, o de NiHCF e os CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 mostram uma proximidade entre as intensidades dos picos (220) e (200), indicando que durante a síntese ocorre a entrada de potássio na estrutura cristalina dos compostos para compensação de carga.

Nos difratogramas dos materiais de CuHCF, CuHCF.120, CuHCF.150, VOHCF, VOHCF.120, VOHCF.150, CoHCF os picos indicados por asteriscos não são usualmente indexados na fase Fm-3m e, analogamente para o composto de ZnHCF, os picos com asterisco também não são indexados na fase R-3c. Esses picos possivelmente se originam de distorções estruturais, que são bastante presentes em PBAs, além da intensa presença de vacâncias.

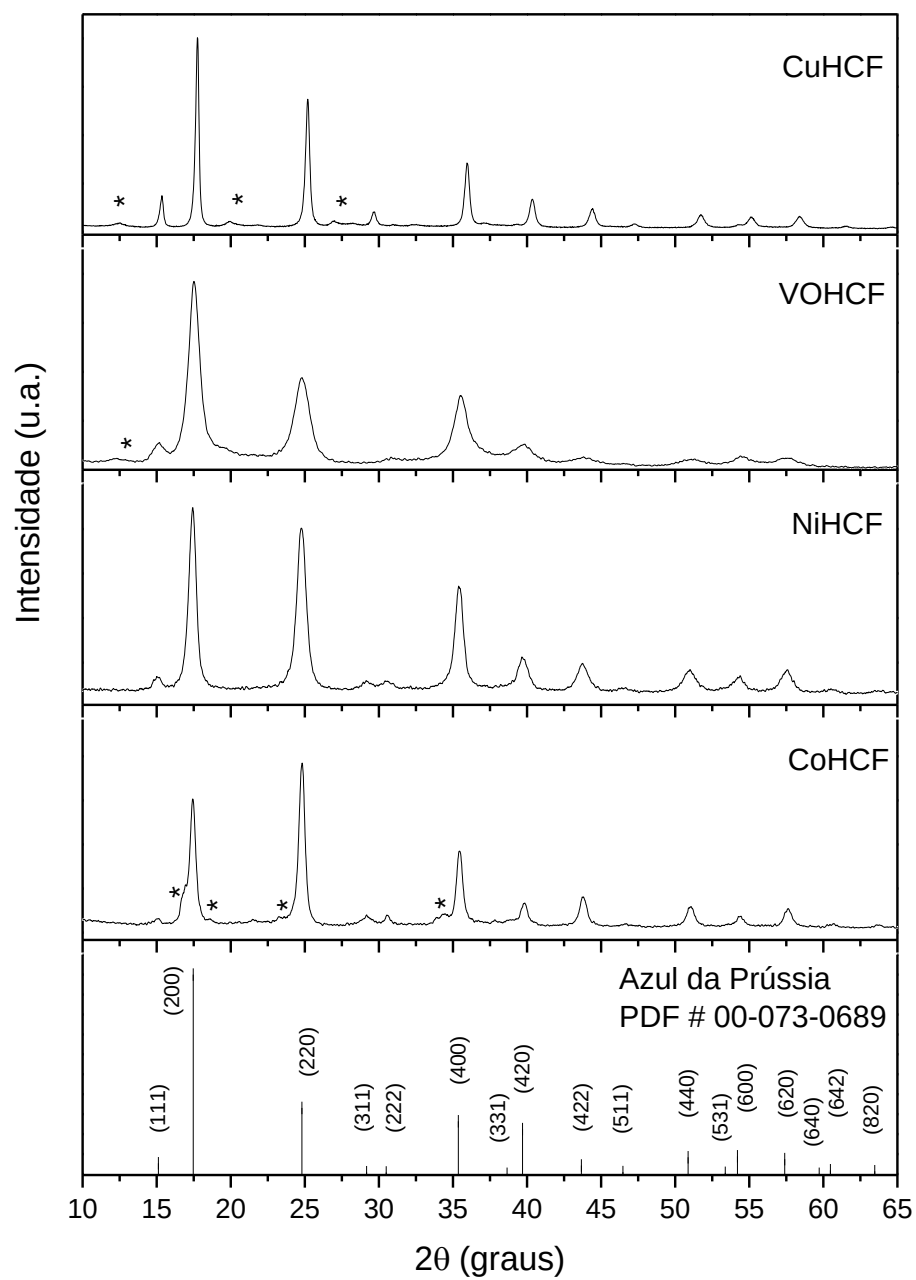


Figura 21. Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais de CuHCF, VOHCF, NiHCF e CoHCF e padrão calculado para o Azul da Prússia.

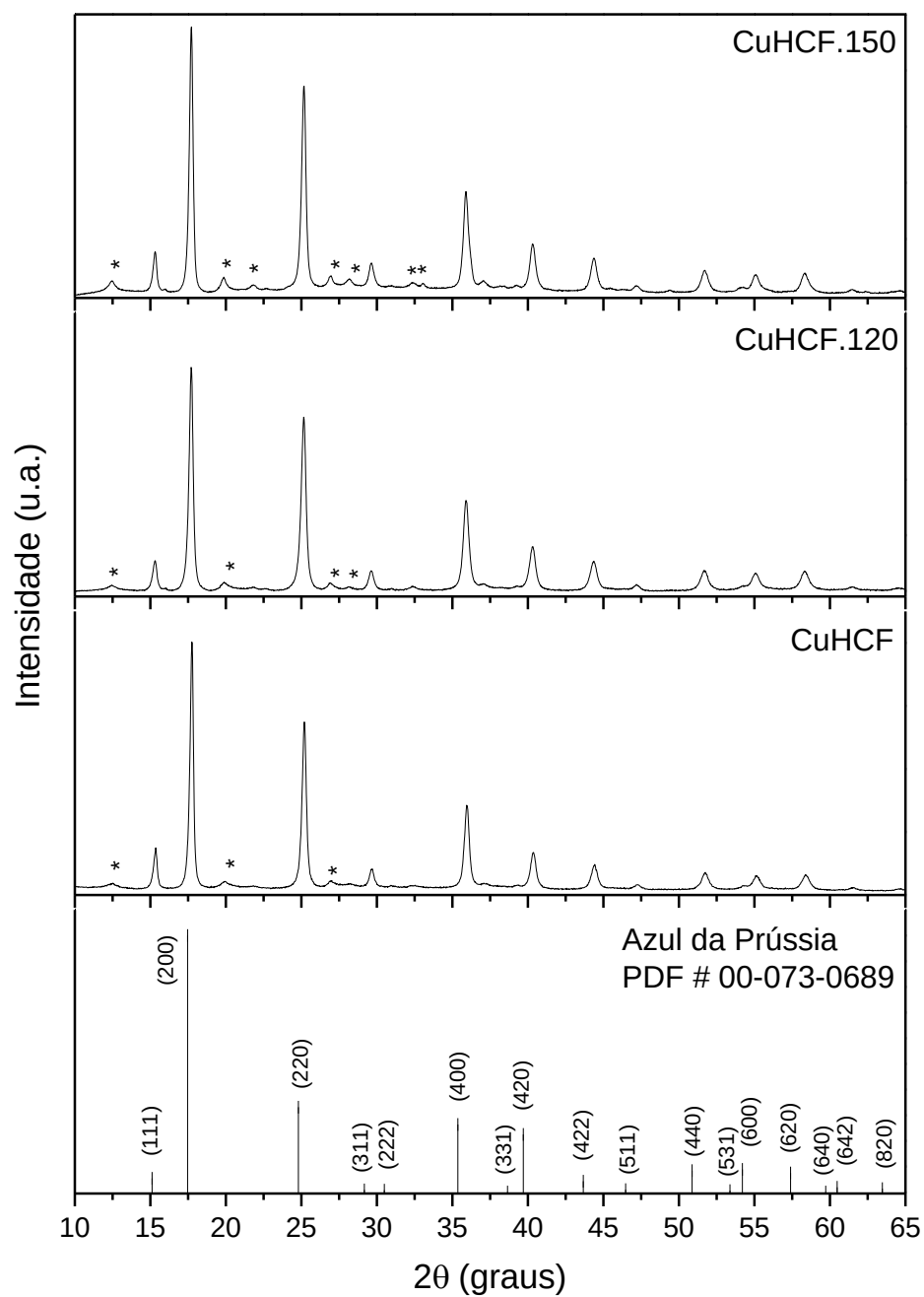


Figura 22. Difratomogramas de raios X obtidos para os materiais de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 e padrão calculado para o Azul da Prússia.

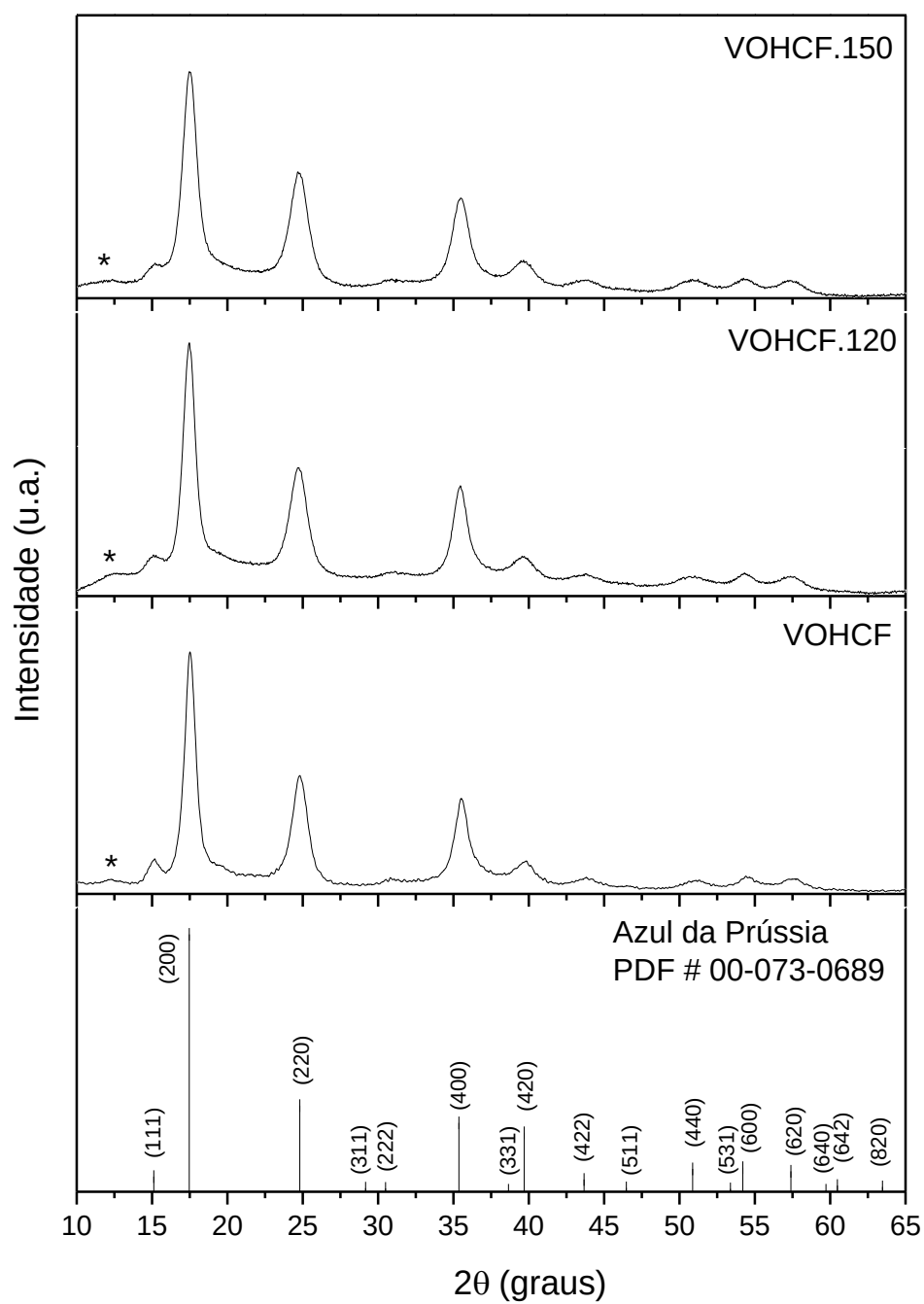


Figura 23. Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 e padrão calculado para o Azul da Prússia.

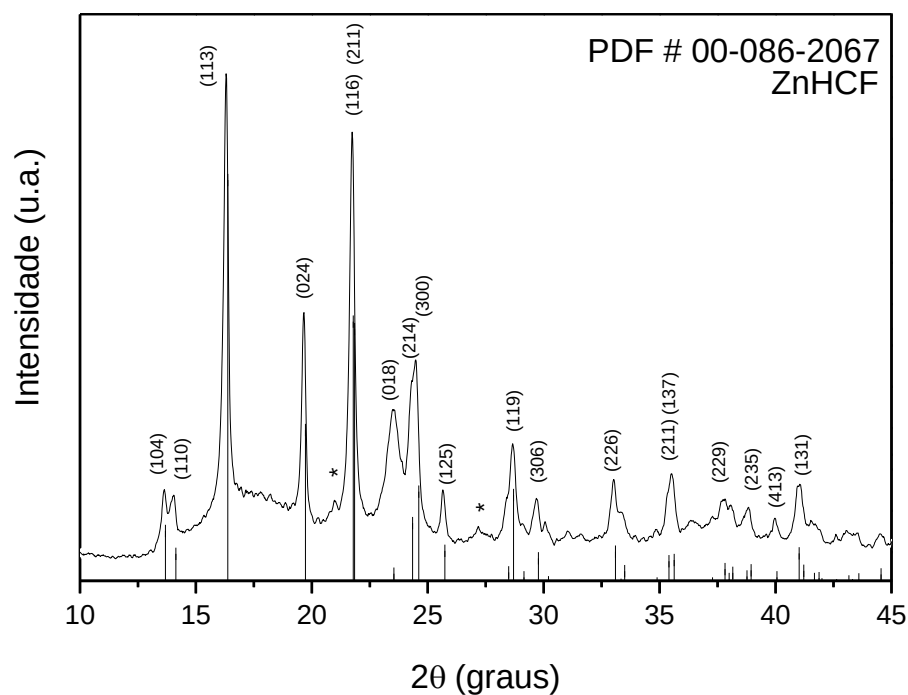


Figura 24. Difratoograma de raios X obtido para o material de ZnHCF e padrão calculado para o respectivo composto.

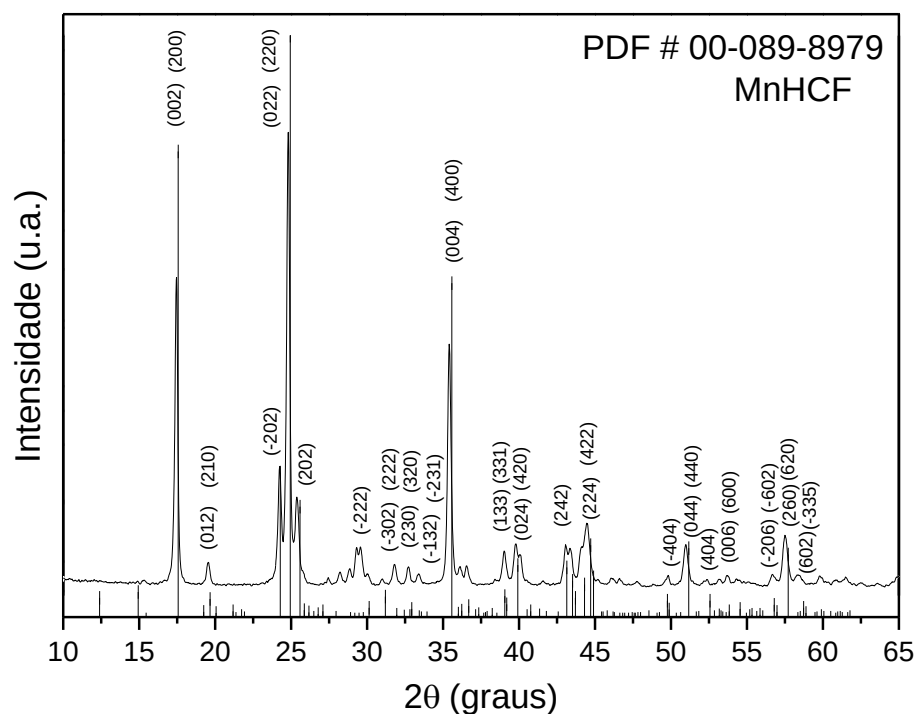


Figura 25. Difratoograma de raios X obtido para o material de MnHCF e padrão calculado para o respectivo composto.

Tabela 3. Parâmetros cristalográficos dos materiais sintetizados

Materiais	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)	β (°)	τ (nm)
CuHCF	Cúbico	Fm-3m	9,99	-	-	997,43	-	20,60
CuHCF.120	Cúbico	Fm-3m	9,98	-	-	993,75	-	18,76
CuHCF.150	Cúbico	Fm-3m	9,97	-	-	992,15	-	17,97
VOHCF	Cúbico	Fm-3m	10,11	-	-	1034,03	-	8,27
VOHCF.120	Cúbico	Fm-3m	10,12	-	-	1036,66	-	7,40
VOHCF.150	Cúbico	Fm-3m	10,12	-	-	1036,57	-	6,24
CoHCF	Cúbico	Fm-3m	10,11	-	-	1034,20	-	15,91
NiHCF	Cúbico	Fm-3m	10,12	-	-	1036,59	-	12,04
ZnHCF	Romboédrico	R-3c	10,76	-	41,47	4159,91	-	21,62
MnHCF	Monoclínico	P2 ₁ /c	10,12	10,11	9,97	1020,92	92,50	18,74

As Figuras 26 e 27 apresentam o ajuste alcançado por meio do refinamento Rietveld dos difratogramas dos compostos de CuHCF e VOHC, respectivamente; que dentre os compostos estudados foram os que obtiveram melhor desempenho eletroquímico. E a partir dos difratogramas gerados foi possível perceber que ambos os compostos foram indexados em uma única fase, com base no padrão de DRX utilizado para o composto de KCuHCF, de ICSD 252538. Sendo que todos os picos relevantes para esta fase estão presentes no difratograma obtido. Pelo fato de não ter sido encontrado um padrão de referência bem determinado para o PBA contendo vanádio utilizou-se o composto de KCuHCF. Com base na Tabela 4, pode-se dizer que os parâmetros cristalográficos da célula unitária a, b, c e V estão muito próximos dos valores obtidos para esse padrão. Sendo estes resultados muito próximos também dos obtidos

pelo software CellCalc. Para o refinamento de Rietveld, realizado com o software GSAS, foi utilizado um padrão diferente (ICSD 252538) do usado no estudo básico de DRX, pois neste estudo estavam sendo analisados mais dois outros compostos de análogos de azul da prússia (PBA) e todos foram comparados ao padrão de PB. E no caso do refinamento o outro padrão foi o que melhor se ajustou aos difratogramas obtidos para os compostos de CuHCF e VOHCF estudados, considerando que ambos os compostos possuem potássio em suas estruturas. Os parâmetros cristalográficos obtidos para o material de VOHCF foram um pouco maiores frente os de CuHCF, pelo fato de um grupo volumoso vanadila, substituir a posição ocupada pelo átomo de cobre na estrutura cristalina do HCF, ocorrendo uma expansão na rede cristalina.

Estudos reportados por Young (1993), apresentam os parâmetros referentes à qualidade do refinamento, sendo estes: R_p , que quantifica a diferença entre os pontos de dados experimentais e os calculados, ponto a ponto, sendo assim o resíduo do refinamento por mínimos quadrados; R_{wp} , que quantifica o resíduo ponderadamente, de forma que os pontos de dados mais intensos sejam mais relevantes do que os pontos de dados de menor intensidade e χ^2 , uma medida global da qualidade do ajuste, que considera tanto a diferença entre as intensidades observadas e calculadas, quanto o número de parâmetros livres no modelo¹⁰². Ao analisar os valores obtidos para tais parâmetros pode-se dizer que indicam um razoável ajuste dos modelos teóricos frente aos obtidos experimentalmente, ao considerar que deveria ter sido utilizada uma quantidade de amostra mais significativa para ambos os compostos estudados e um tempo de aquisição maior durante as análises. De acordo com Toby (2006), muitas vezes pequenas imperfeições no ajuste de dados tornam-se enormes frente à incerteza experimental, mas as razões pelo qual o ajuste não foi ideal devem ser bem esclarecidas para diferenciar a qualidade dos resultados.¹⁰³

Ao se tratar neste estudo de sistemas bastante complexos, pelo fato dos materiais analisados serem constituídos por partículas de dezenas de nanômetros, serem não estequiométricos e possuírem elevada densidade de defeitos, além do fato de terem em sua composição considerável quantidade de ferro, ocasionando em um significativo sinal de fluorescência de ferro; pode-se dizer que os resultados obtidos pelo Refinamento Rietveld foram válidos. Afinal, os parâmetros de rede estão de acordo com o padrão e uma única fase foi indexada, sendo a mesma do padrão de referência utilizado.

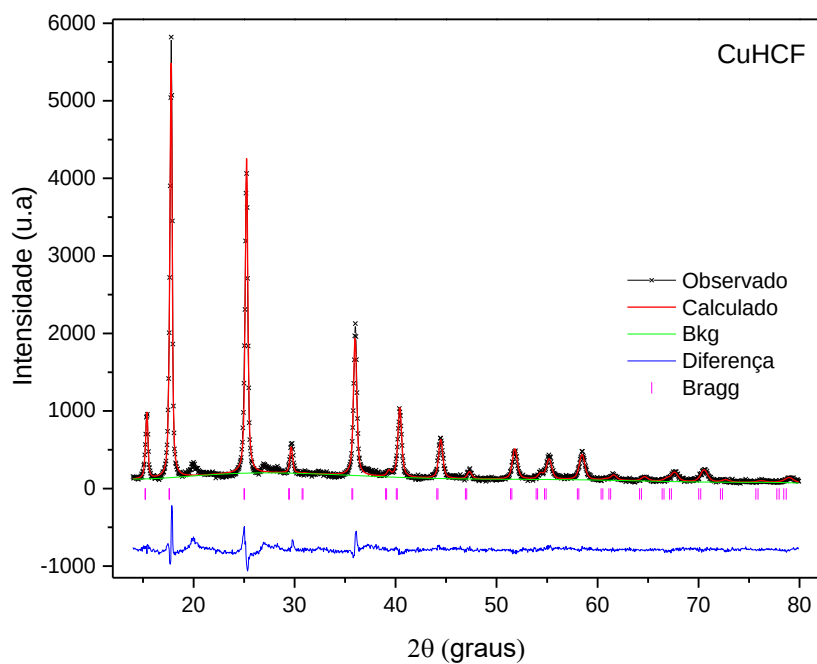


Figura 26. Difratoograma de raios X obtido pelo Refinamento Rietveld para o material de CuHCF

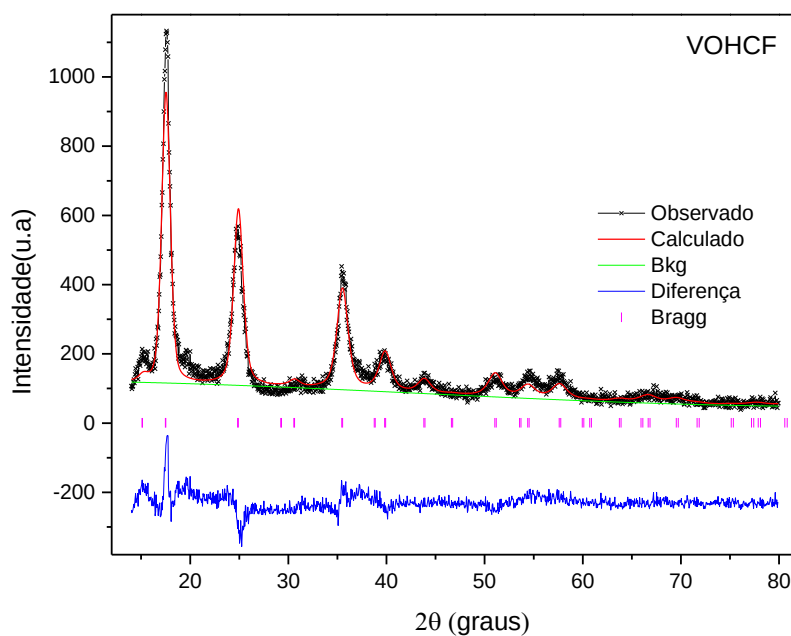


Figura 27. Difratoograma de raios X obtido pelo Refinamento Rietveld para o material de VOHCF

Tabela 4. Parâmetros cristalográficos obtidos pelo Refinamento Rietveld para os materiais de CuHCF e VOHCF.

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	R _P	R _{WP}	χ ²
CuHCF	10,03	10,03	10,03	1011,05	0,09	0,12	3,59
VOHCF	10,09	10,09	10,09	1029,81	0,11	0,14	2,75
KCuHCF (ICSD 252538)	10,04	10,04	10,04	1014,68	-	-	-

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise microestrutural e morfológica dos materiais estudados e quando associada à técnica de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) permite também análise da composição química. Além disso, a Microscopia Eletrônica de Transmissão também foi utilizada para complementar alguns resultados específicos, indicando características de morfologia e estrutura cristalina dos compostos, com as relações de orientação entre fases. Deste modo, as imagens de MEV obtidas para todos os compostos indicam que os materiais são constituídos por agregados de partículas, de hábito indefinido. No entanto, para os HCFs de vanadila, VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 as imagens mostram agregados mais densos de partículas. Como indicado pelos difratogramas obtidos para estes materiais, com picos muito largos, os compostos de vanadila obtidos apresentam um tamanho típico dos cristalitos da ordem de poucos nanômetros. A agregação destes cristalitos leva a formação de partículas compactas, densas e ocasionalmente com uma microestrutura estratificada, como se observa na Figura 34 do material VOHCF.150. Essas partículas possivelmente foram formadas por um processo no qual ocorre nucleação de nanocristais, crescimento e agregação, seguida de uma posterior agregação de maneira organizada. Assim, a partir das imagens não foi possível inferir crescimento de partículas com o aquecimento, (síntese em autoclave) para os compostos CuHCF.120, CuHCF.150, VOHCF.120 e VOHCF.150.

É importante destacar que a análise destes materiais nanoestruturados por técnicas em microscopia eletrônica de transmissão é uma tarefa difícil. Estes materiais são extremamente sensíveis a irradiação pelo feixe de elétrons de alta energia, levando a um severo efeito de radiólise. Partículas nanocristalinas sofrem uma decomposição e amorfização quase imediata com a incidência do feixe. Apenas ocasionalmente é possível registrar boas imagens com padrões em alta resolução. Para as imagens de MET do material de CuHCF (Figura 29), foi possível observar partículas individuais de dezenas de nanômetros, de tamanho entre 20 e 50 nm. O que corrobora a informação obtida pelo DRX, cujo tamanho médio de cristalito foi em torno de 20 nm.

As imagens de MET do material CoHCF (Figura 37) permitem observar partículas com dezenas de nanômetros e a imagem em alta resolução (*High Resolution TEM*) permite identificar franjas de rede com um espaçamento interplanar de 0,59 nm. Esta medida foi realizada a partir da transformada de Fourier desta imagem. Este espaçamento pode ser atribuído aos planos cristalográficos (111) do material, com pico ao redor de $2\theta = 15^\circ$ no difratograma de raios X.

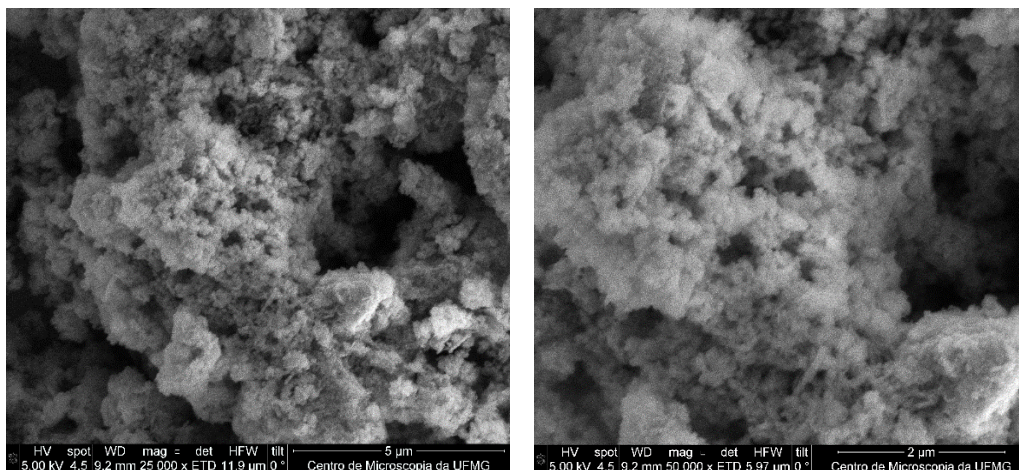


Figura 28. Imagens representativas obtidas por MEV do material de CuHCF

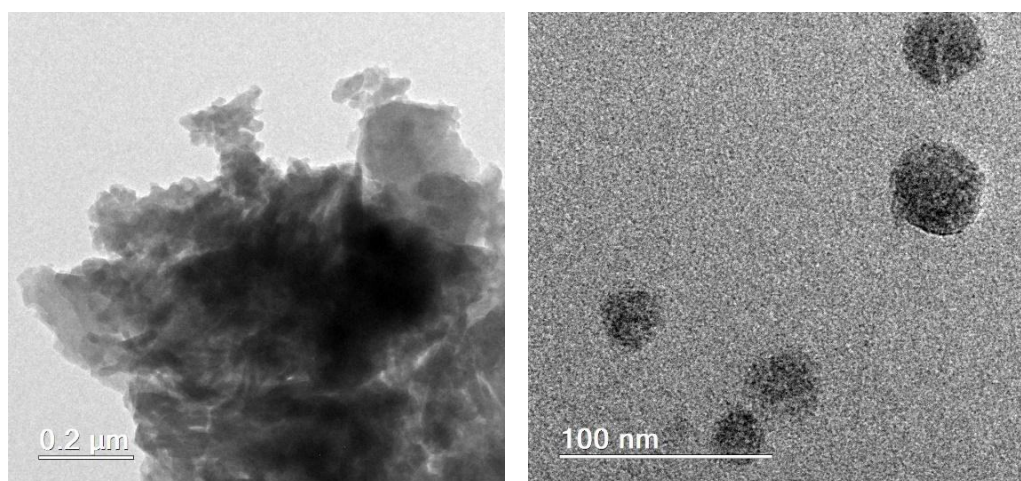


Figure 29. Imagens representativas obtidas por MET do material de CuHCF

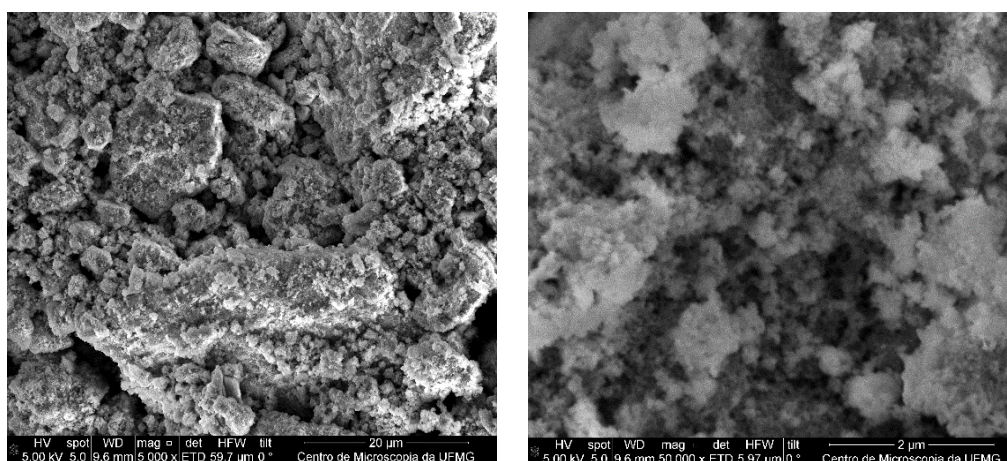


Figura 30. Imagens representativas obtidas por MEV do material de CuHCF.120

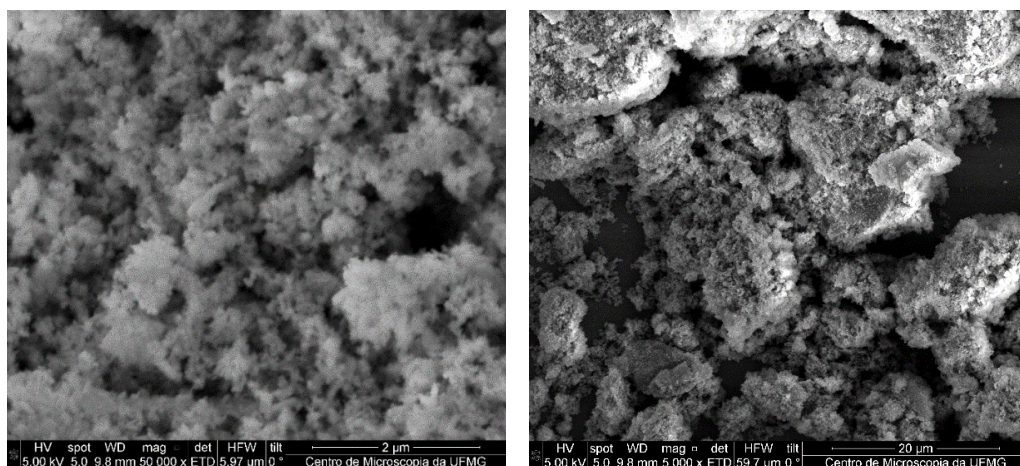


Figura 31. Imagens representativas obtidas por MEV do material de CuHCF.150

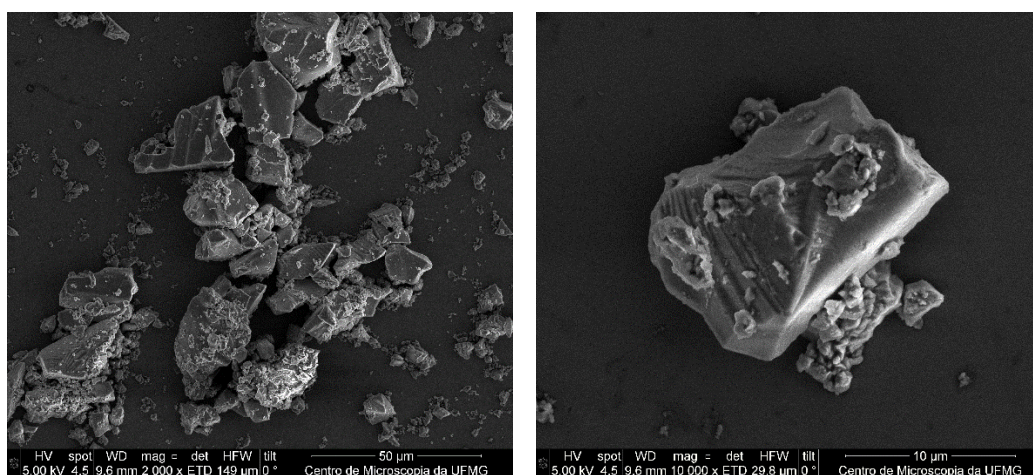


Figura 32. Imagens representativas obtidas por MEV do material de VOHCF

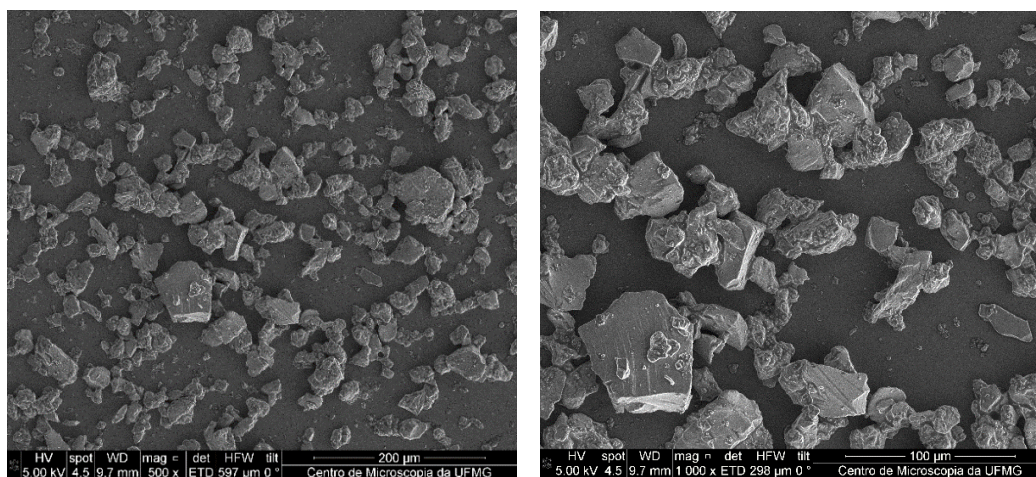


Figura 33. Imagens representativas obtidas por MEV do material de VOHCF.120

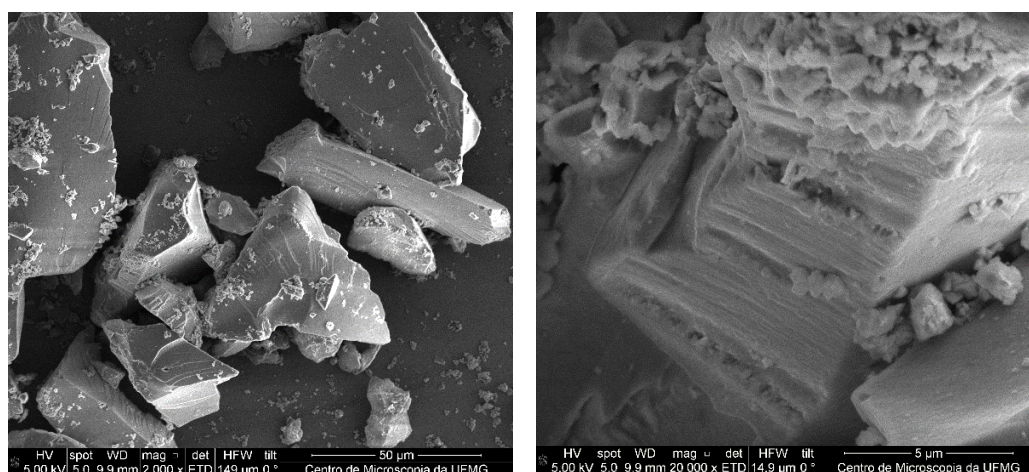


Figura 34. Imagens representativas obtidas por MEV do material de VOHCF.150

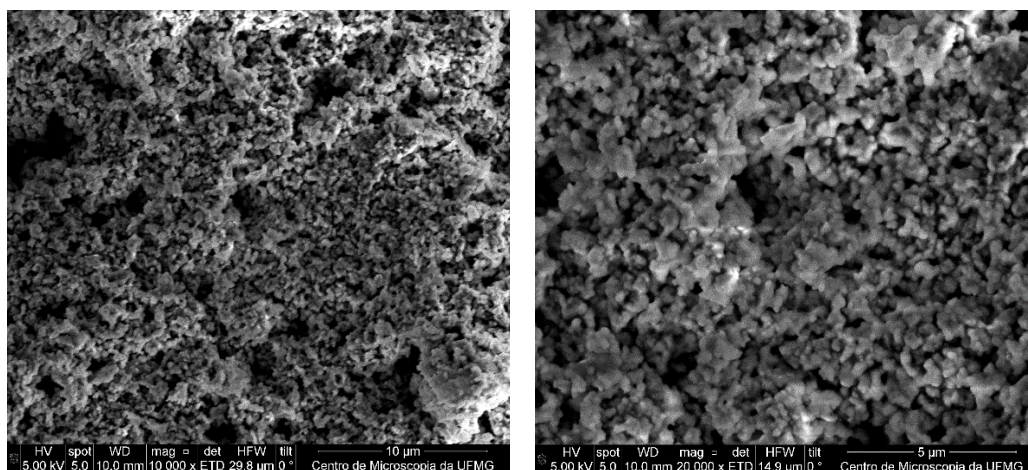


Figura 35. Imagens representativas obtidas por MEV do material de ZnHCF

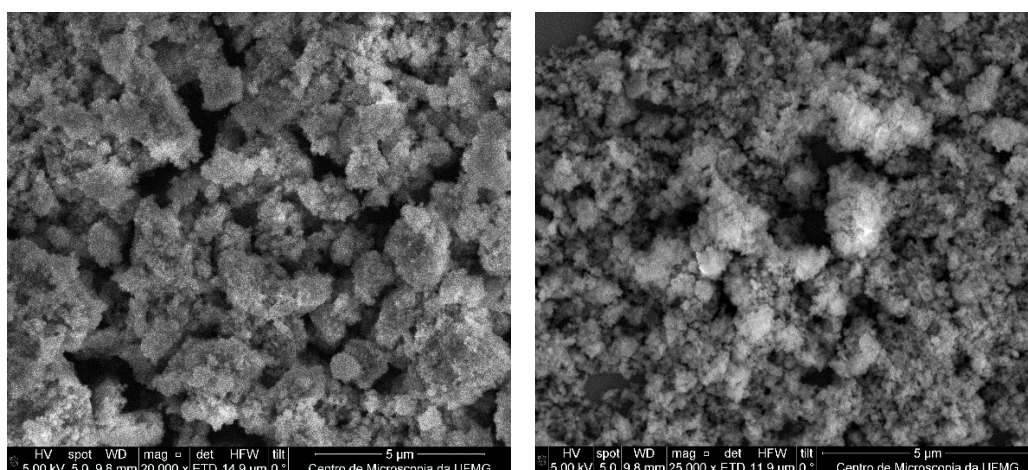


Figura 36. Imagens representativas obtidas por MEV do material de CoHCF

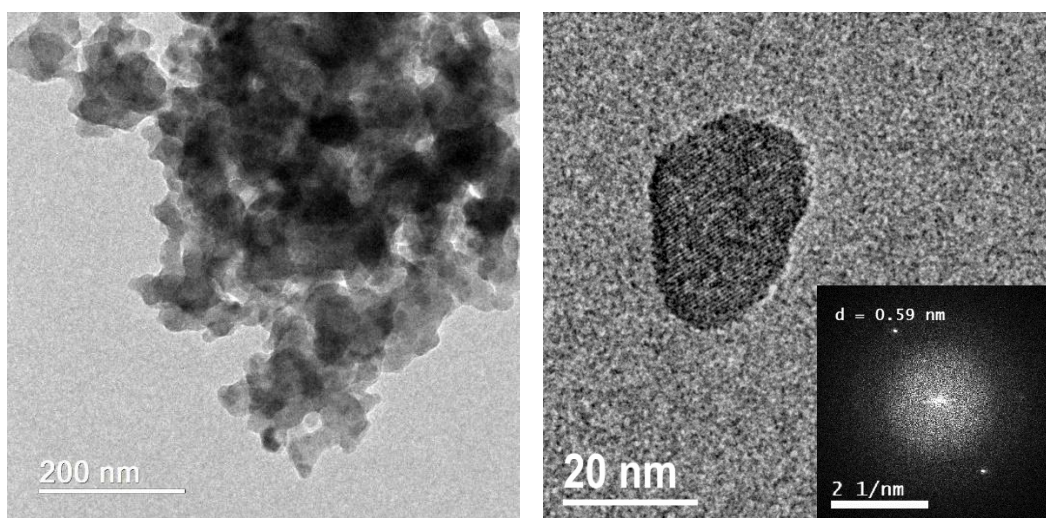


Figura 37. Imagens representativas obtidas por MET do material de CoHCF

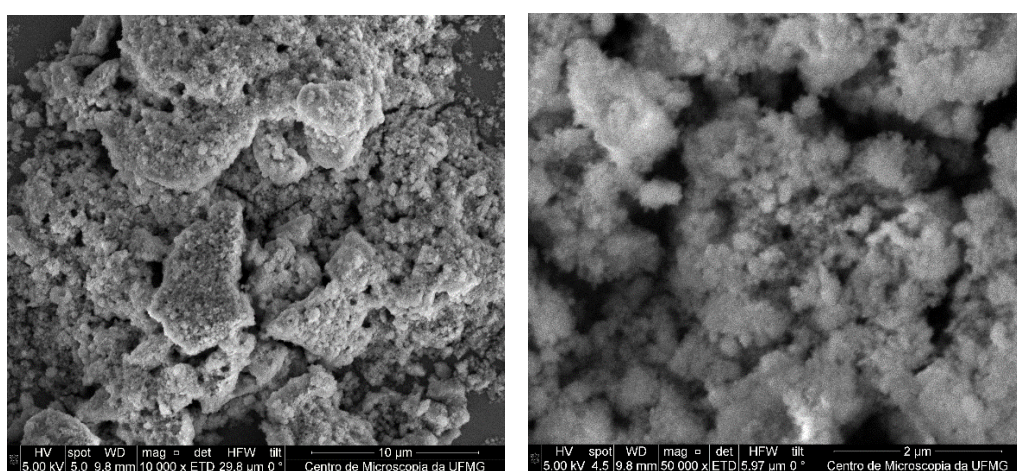


Figura 38. Imagens representativas obtidas por MEV do material de NiHCF

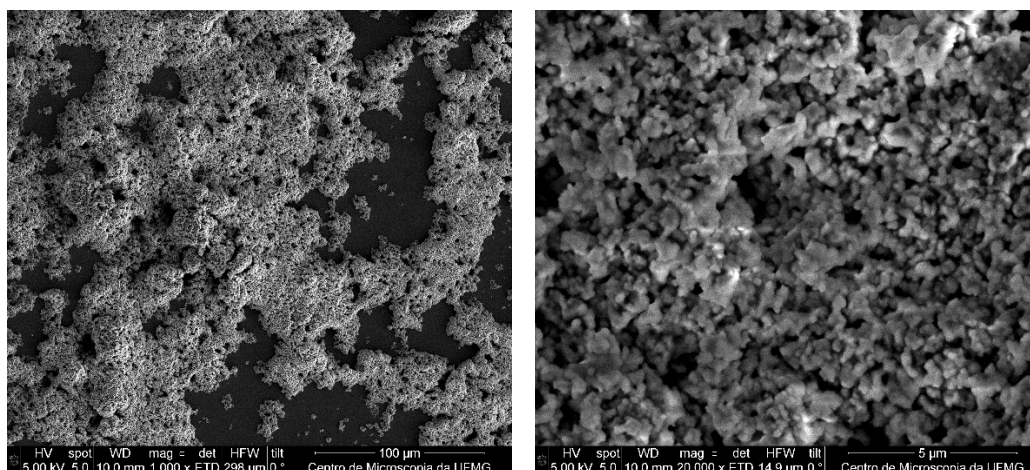


Figura 39. Imagens representativas obtidas por MEV do material de MnHCF

4.1.3. Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

Por meio da análise por Espectroscopia de Raios X por dispersão em Energia (EDS) integrada ao Microscópio de Varredura (MEV) foi possível confirmar a presença dos metais presentes nos materiais estudados, sendo estes K, Fe e, para cada material em específico, Cu/V/Zn/Co/Ni/Mn, reiterando as informações de DRX, no qual confirmou que as sínteses realizadas formaram de fato os compostos HFCs desejados, como apresentado na Figura 40.

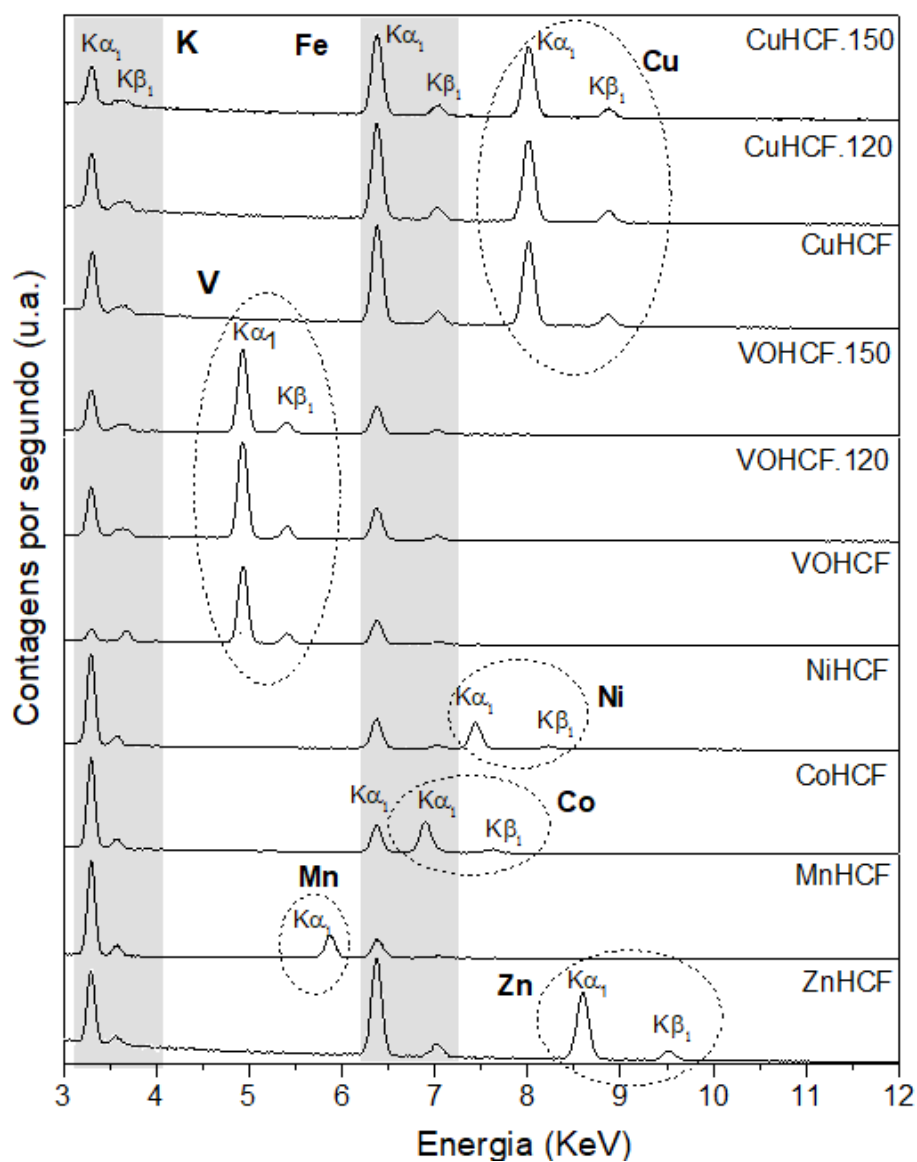


Figura 40. Resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) integrada ao Microscópio de Varredura (MEV) obtidos para todos os materiais analisados neste estudo.

4.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A Figura 41 apresenta espectros obtidos na região do infravermelho para os compostos HCFs analisados, sendo que todos apresentam uma região I referente a uma banda larga típica de $\nu(\text{OH})$, entre $3750\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Por comparação com resultados espectroscópicos reportados na literatura, o fato da região II exibir uma única banda entre 2250 cm^{-1} referente a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, pode indicar apenas a existência de espécies Fe^{2+} nesses compostos.⁸³ A região III pode ser associada à banda $\delta(\text{H}_2\text{O})$, entre $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$; na região IV as bandas inferiores a 700 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento e flexão linear Fe-CN e M-NC e modos de flexão angular C-Fe-C⁸³, sendo M = Cu, V, Mn, Zn, Ni e Co. Na região V, são identificadas para os materiais VOHCF, VOHCF.120, VOHCF.150 bandas muito próximas, centradas em torno de 984 cm^{-1} podendo ser associadas ao grupo V=O⁸³. E quanto as bandas das regiões VI e VII, referentes ao NiHCF e MnHCF respectivamente, centradas em torno de 984 cm^{-1} e 1114 cm^{-1} , ambas podem ser associadas a outros modos de vibração das ligações de grupos OH.^{104; 105; 106; 107; 108;}

109; 110

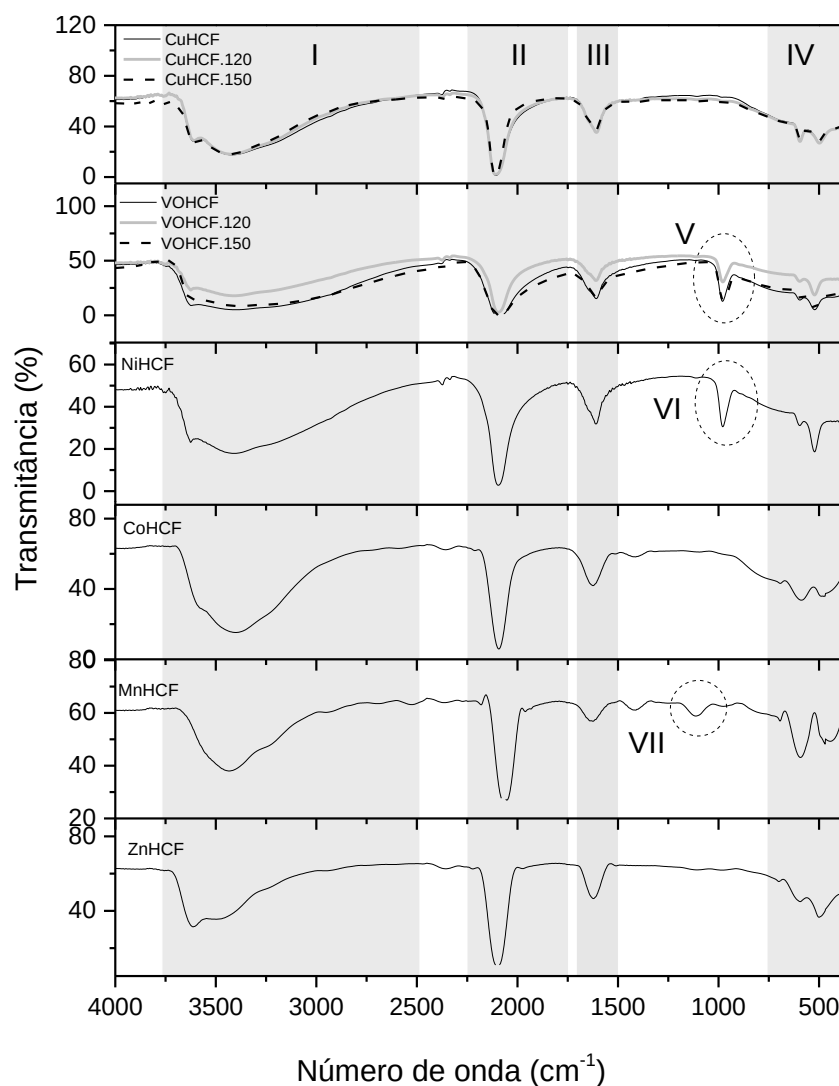


Figura 41. Resultados de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho obtidos para todos os materiais analisados neste estudo.

4.1.5. Análise Termogravimétrica (TG)

Com base nos resultados das análises de TG mostrados na Figura 42, as curvas apresentam perdas iniciais de massa até próximo de 250°C , que podem ser associadas às perdas de moléculas de água. As moléculas de água adsorvidas e fracamente ligadas ao material são removidas com aquecimento em baixas temperaturas, enquanto moléculas de água de hidratação ou de cristalização apenas em temperaturas mais elevadas. As perdas de massa entre $100\text{-}250^{\circ}\text{C}$ foram utilizadas para o cálculo do número de moléculas de água de cristalização

presentes na estrutura dos compostos. Em temperaturas mais elevadas os materiais sofrem reações de decomposição térmica com a degradação dos grupos cianeto e água, que podem resultar em diferentes subprodutos formados (nitretos, óxidos, metais) a partir dos metais nos compostos (K, Fe e Mn/Co/Zn/Ni).^{107; 111} Os cálculos para determinação do número de águas de cristalização foram realizados com base na massa molar obtida para os compostos analisados, sendo este valor determinado a partir da composição e proporção estequiométrica dos mesmos, em função dos resultados obtidos pela técnica de FRX.

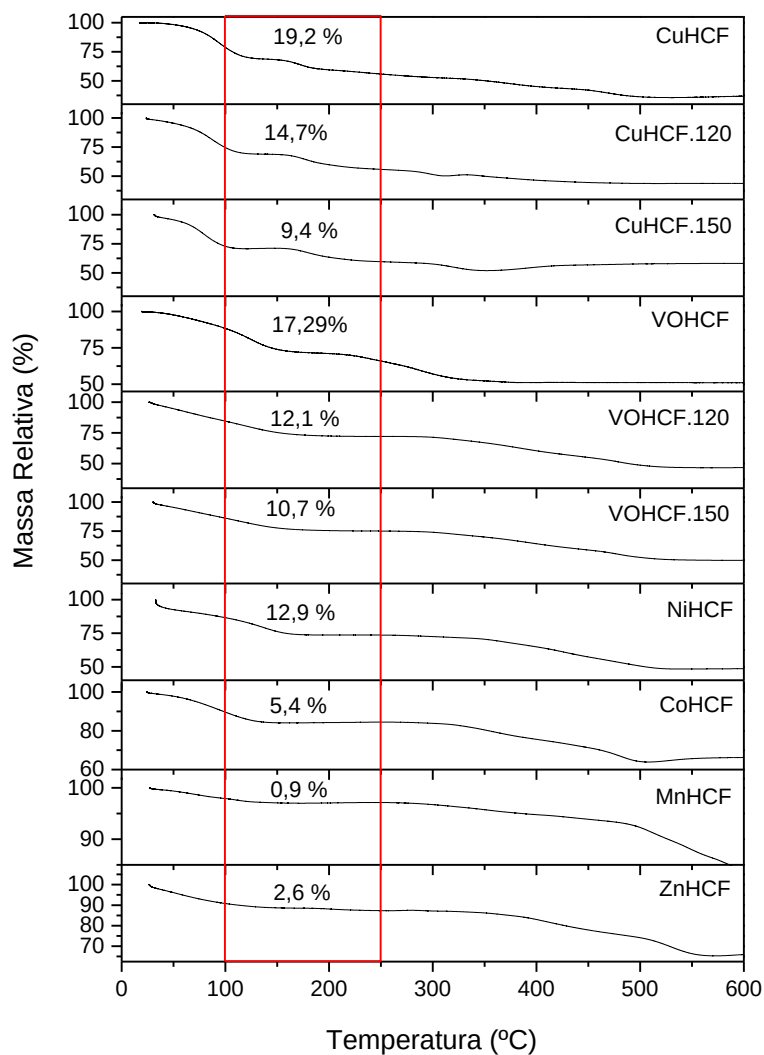


Figura 42. Resultados de Análise termogravimétrica obtidos para todos os materiais analisados neste estudo.

4.1.6. Fluorescência de Raios X (FRX)

Por meio dos resultados obtidos pela análise de Fluorescência de Raios X (APÊNDICE I) foi possível determinar a proporção estequiométrica dos compostos estudados, corroborando também com os resultados obtidos por EDS. Agregando a este resultado o número de águas por

molécula do composto, fornecidas pela análise de TG, e partindo do princípio de que todos os átomos de ferro estejam ligados a grupos cianeto e que o K^+ seja o único cátion presente nos interstícios da estrutura do material; a Tabela 5 apresenta a fórmula química final proposta para os materiais analisados.

Tabela 5. Fórmula química proposta para os materiais estudados

Materiais	Fórmula Química
ZnHCF	$K_{0,39}Zn_2[Fe(CN)_6].0,54H_2O$
MnHCF	$K_2Mn_{1,2}[Fe(CN)_6].0,17H_2O$
CoHCF	$K_{1,2}Co_{1,3}[Fe(CN)_6].H_2O$
NiHCF	$KNi_{1,3}[Fe(CN)_6].2,7H_2O$
CuHCF	$K_{0,19}Cu_{2,1}[Fe(CN)_6].4,7H_2O$
CuHCF.120	$K_{0,18}Cu_{2,2}[Fe(CN)_6].3,4H_2O$
CuHCF.150	$K_{0,28}Cu_{2,2}[Fe(CN)_6].2,1H_2O$
VOHCF	$K_{0,13}(VO)_{1,6}[Fe(CN)_6].3,7H_2O$
VOHCF.120	$K_{0,27}(VO)_{1,6}[Fe(CN)_6].2,5H_2O$
VOHCF.150	$K_{0,35}(VO)_{1,5}[Fe(CN)_6].2,2H_2O$

4.2. Caracterização Eletroquímica

4.2.1. Compostos de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF

4.2.1.1. Voltametria Cíclica (VC) aplicada aos compostos de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150

Para a avaliação da cinética de inserção dos materiais estudados foi utilizada a técnica de voltametria cíclica - VC. Essa técnica permite verificar o potencial de ocorrência de reações

de eletroinserção e serve como ferramenta para avaliação preliminar no estudo de materiais aplicados a baterias. Características quanto a reversibilidade das reações e a ocorrência de reações irreversíveis podem ser também analisadas por meio dessa. Os voltamogramas para os diferentes materiais são mostrados na Figura 43 e apresentam picos catódicos, associados a processos de redução e picos anódicos correspondentes a processos de oxidação, indicando a ocorrência de processos reversíveis demonstrados pela proximidade dos picos anódicos e catódicos e com boa estabilidade das curvas após ciclos consecutivos em variadas velocidades de 0,4 a 1,0 mV s^{-1} . Esses picos resultam de reações redox na estrutura do material com a eletroinserção concomitante de prótons na rede dos compostos. Durante o processo de redução elétrons são transferidos para o material na interface com o carbono condutor, um centro metálico do material é reduzido e como consequência um cátion (próton) é inserido através da interface com o eletrólito, em um sítio específico disponível. De forma inversa ocorre o processo de oxidação, com elétrons sendo retirados do material e por consequência havendo uma desinserção de cátions.

Os resultados apresentados se referem aos testes realizados em solução de H_2SO_4 4 mol L^{-1} , pelo fato dessa concentração ter sido a de melhor resposta eletroquímica para este material ao se analisar os resultados de CGPL, que serão mostrados adiante. Os ciclos de VC foram realizados em uma faixa de potencial de -0,2 V a 1,2 V para o CuHCF e 0,0 V a 1,3 V para o CuHCF.120 e CuHCF.150, com velocidades de varredura variando entre 0,4-1,0 mV s^{-1} .

Na Figura 43 aparecem picos referentes aos eventos redox ocorridos durante a inserção/desinserção iônica nos materiais analisados. Para o material CuHCF, os picos de oxidação e redução encontram-se em torno de 0,4 V e 0,6 V; e outro de maior intensidade próximo de 0,9 V. Do mesmo modo são apresentados voltamogramas similares para os demais compostos, sendo que para o de CuHCF.120, encontram-se dois picos um próximo de 0,55 V e outro mais intenso próximo de 1,0 V. Já para o de CuHCF.150 encontram-se picos de próximos de 0,2 V, 0,5 V e 0,7 V e outro de maior intensidade em 1,0 V. Como pode ser observado, diferentemente do voltamograma referente ao CuHCF.120, os referentes ao CuHCF e ao CuHCF.150 apresentam 3 picos. Contudo, para as curvas de VC do CuHCF.120, o pico apresentado em torno de 0,55 V talvez seja a junção de dois picos de potenciais de oxidação

tão próximos que na faixa de varredura utilizada não foi possível ser observada uma separação entre eles para esse material.

Uma atribuição exata a estes eventos redox é usualmente de difícil realização, exigindo estudos abrangentes através de técnicas espectro-eletróquímicas e medidas *in-situ*, de modo a explorar as alterações de estados eletrônicos durante os ciclos eletroquímicos. Tal atribuição torna-se um desafio ainda maior em estudos eletroquímicos no estado sólido (quando comparado a eletroquímica em solução), uma vez que um mesmo par redox, por ex. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, pode dar origem a eventos distintos em função do ambiente químico na estrutura, como a presença de defeitos, distorções, ligantes com configuração de alto ou baixo-spin.^{112; 113; 114}

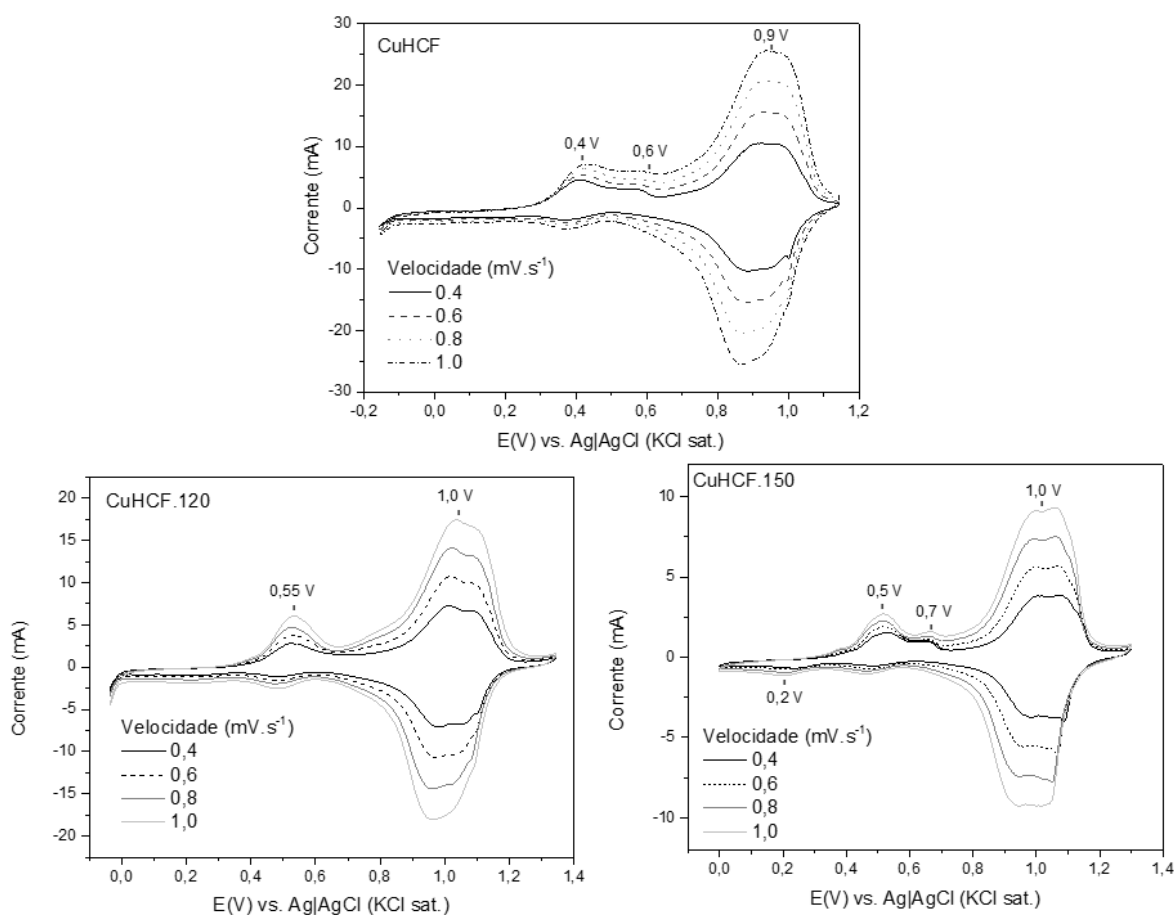


Figura 43. Voltamogramas para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução de 4 mol L^{-1} de H_2SO_4 para velocidades de varredura entre 0,4 e $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Já é bastante conhecido que PBAs apresentam deformações em suas estruturas cristalinas, além de serem compostos tipicamente não-estequiométricos com vacâncias de espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ e moléculas de água coordenadas, o que altera os estados eletrônicos de maneira significativa. Do mesmo modo, dados reportados por Phadke et al. (2020) e Manthiram e Goodenough (1989), demonstraram que o potencial do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ pode mudar de forma significativa em função do ambiente no qual se encontra; como mostrado para materiais que tiveram o potencial deste par redox variando em aproximadamente 800 mV, dependendo do ânion ligado ao átomo de ferro.^{112; 113} Além disso, outros estudos demonstraram que pequenas diferenças nos arranjos de FeO_4 , como a orientação, o tamanho e a distorção, influenciam no potencial desse mesmo par redox em todos os polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.¹¹⁴

Assim, os picos mostrados nesses voltamogramas podem ser associados ao par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, em ambiente químico diferente e/ou estado eletrônico de spin alto/baixo ou ao par $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. A participação do par redox do Cu pode ser sugerida pela reversibilidade do sistema em capacidades superiores à sua capacidade teórica prevista para a transferência de apenas um elétron por fórmula ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), o que indica a ocorrência de eventos com transferência de mais de um elétron por fórmula. A determinação da capacidade teórica será apresentada adiante na Equação 7.

Em relação às curvas de VC de todos os compostos, com o aumento da velocidade pode ser observado o comportamento usual que leva ao aumento na área dos voltamogramas, indicando um aumento na carga transferida e no número de espécies envolvidas em eventos redox, como no caso da área em torno do pico próximo de 0,9 V. Estes estudos preliminares, realizados em todos os materiais, indicaram a ocorrência de reações de redox de eletroinserção iônica e consequentemente a viabilidade inicial de aplicação destes materiais em armazenagem energética.

4.2.1.2. Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada aos compostos de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150

Para a avaliação do desempenho energético dos HCF's foi utilizada a técnica de ciclagem galvanostática de carga e descarga com limitação de potencial (CGPL) e por meio

desta, sendo possível determinar as capacidades específicas exibidas para os materiais estudados.

Do mesmo modo, com base nos valores obtidos de massa molar dos HCFs sintetizados foram calculadas as capacidades teóricas para todos os compostos. A partir da aplicação das leis de Faraday foi possível a dedução da Equação 7, sendo C a capacidade em mAh g⁻¹, MM a massa molar do composto e x a quantidade de elétrons transferidos. Deste modo, os valores de capacidade teórica (mAh g⁻¹) por elétron transferido obtidos para todos os compostos foram apresentados em APÊNDICE II. Como citado anteriormente, quando o sistema apresenta reversibilidade em capacidades superiores ao valor de capacidade teórica, prevista para a transferência de apenas um elétron por fórmula, pode-se inferir que ocorre no sistema a transferência de mais de um elétron por fórmula.

$$C = \frac{26800 \cdot x}{MM} \quad \text{Equação 7}$$

As análises de CGPL foram realizadas em H₂SO₄ em concentrações de 1 a 4 mol L⁻¹ para inserção de prótons no material ativo e em diferentes faixas de potencial, de -0,2 a 1,1 V para o material de CuHCF e de 0,0 a 1,3 V para os materiais de CuHCF.120 e CuHCF.150.

A Figura 44 apresenta em (a) os resultados para o primeiro ciclo de carga e descarga, a uma taxa 0,5 C em concentrações de 1 a 4 mol L⁻¹, para o material CuHCF. O formato das curvas é similar para as soluções em diferentes concentrações. Entretanto, a solução de 1 mol L⁻¹ apresentou capacidade específica em torno de 60 mAh g⁻¹, já em 2 e 3 mol L⁻¹ foi em torno de 65 mAh g⁻¹ e em 4 mol L⁻¹ foi em torno de 80 mAh g⁻¹. Devido a esse fato, os testes eletroquímicos posteriores foram realizados nessa concentração de 4 mol L⁻¹.

A Figura 44 apresenta em (b) que conforme a taxa C vai aumentando a capacidade específica vai diminuindo consideravelmente, variando entre 80 e 40 mAh g⁻¹ durante o processo de descarga para o material de CuHCF. Além de haver uma redução da reversibilidade do sistema. Essa redução é esperada e normalmente observada, devido aos efeitos de queda ôhmica em função da resistência intrínseca da célula, mas principalmente devido as limitações

na velocidade das reações de inserção/desinserção iônica. Tais processos são essencialmente limitados pela difusão iônica em estado sólido na estrutura cristalina do material ativo e pela condutividade eletrônica do material.¹¹⁵ É importante enfatizar que as taxas de carga e descarga utilizadas nesse trabalho são extremamente elevadas. Em estudos convencionais utilizam-se taxas de até 10 C, com perda considerável de capacidade (usualmente de 50%). Nesse estudo foi possível utilizar taxas até 120 C com perda de capacidade de 50%; resultado esse de enorme relevância e que demonstra possibilidade de aplicação em dispositivos de alto desempenho energético e com alta densidade de potência.

Analogamente a análise dos resultados do CuHCF, para os materiais de CuHCF.120 e CuHCF.150, na Figura 44 (c) e (d), respectivamente, houve também uma redução da capacidade específica durante o processo de descarga conforme a taxa C foi aumentando, havendo uma variação de 65 a 4 mAh g⁻¹ e 50 a 15 mAh.g¹, para o CuHCF.120 e CuHCF.150, respectivamente. E diferentemente dos resultados obtidos para o CuHCF, o material CuHCF.120 até uma taxa de 10 C perde capacidade em torno de 40% e o CuHCF.150 até uma taxa de 80 C perde em torno de 50%, sendo este um resultado bastante relevante ao considerar 80 C uma elevada taxa.

Todavia, deve-se considerar aqui que o limite de potencial superior utilizado para os materiais CuHCF.120 e CuHCF.150 foi de 1,3 V. Isso levou a ocorrência de um novo evento significativo de oxidação em torno de 1,2 V. Este evento é, no entanto, irreversível na faixa de potencial utilizada (limite inferior de 0 V). Estes ciclos apresentam uma grande ineficiência coulômbica, onde o processo de carga (oxidação) apresenta capacidade superior ao processo de descarga (redução). Um potencial superior mais elevado, acessando um novo estado redox, é assim prejudicial a reversibilidade deste sistema.

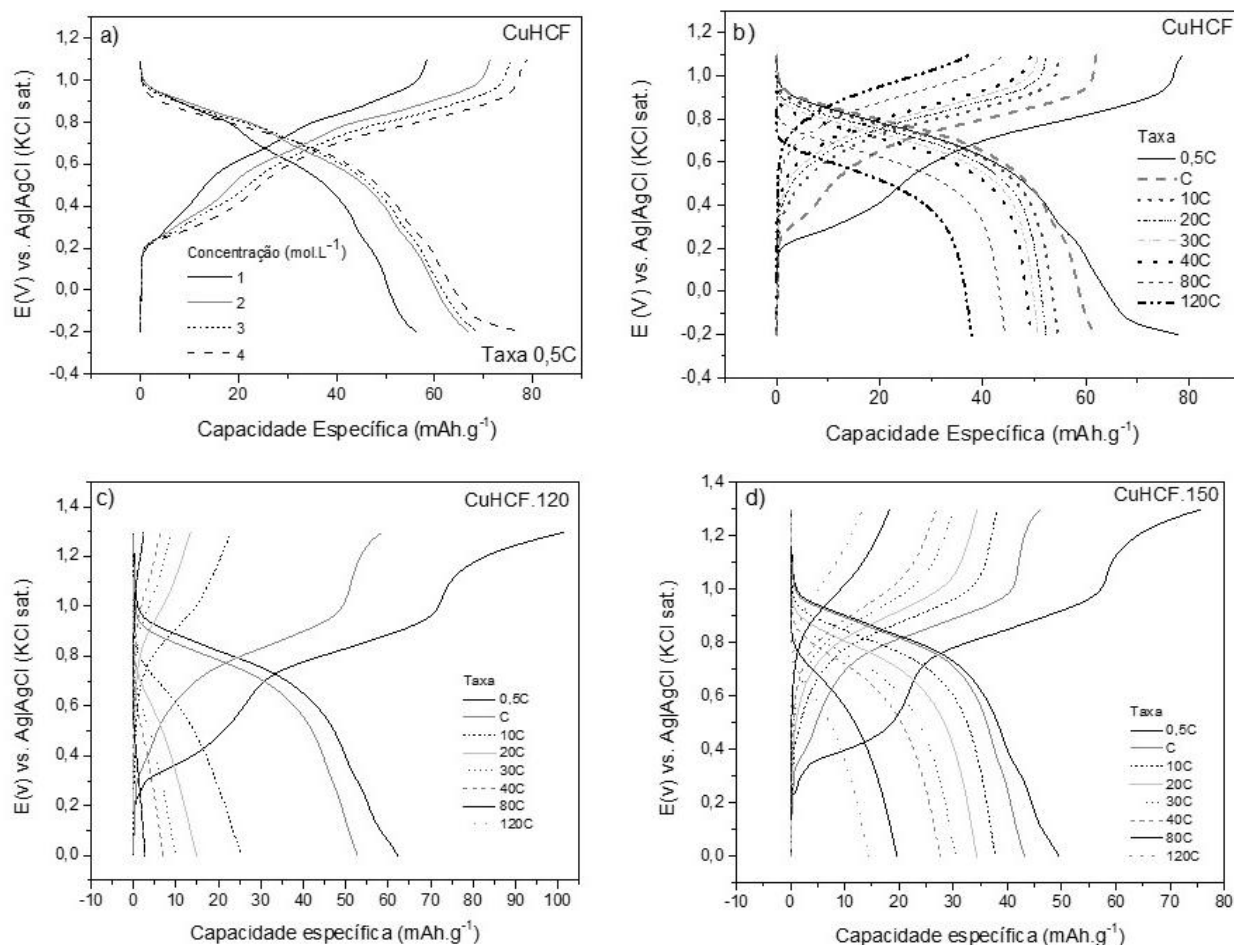


Figura 44. Curvas CGPL obtidas para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em soluções de 1 a 4 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxas variadas.

Para avaliação dos potenciais em que ocorrem as reações de inserção nos materiais HCFs foram utilizadas as curvas de capacidade diferencial obtidas pelo terceiro ciclo das CGPL's realizadas em taxa 0,5 C. Estas curvas de capacidade diferencial correspondem à primeira derivada das curvas CGPL em relação ao potencial. Desse modo, evidencia-se o potencial no qual ocorrem as reações de inserção de prótons. As curvas de capacidade diferencial são semelhantes às curvas de VC, contudo, os resultados obtidos são consequência de processos ocorridos integralmente na estrutura cristalina dos compostos e não apenas na superfície, como no caso da VC. Essas curvas de capacidade diferencial obtidas são mostradas na Figura 45, as quais apresentam dois processos redox muito próximos para todos os materiais;

um próximo de 0,3 V e outro mais significativo em torno de 0,8 V. Ao comparar as três curvas pode-se perceber que houve um deslocamento suave nos valores de potencial dos eventos redox, ocorrendo um aumento dos potenciais do CuHCF.120 e CuHCF.150 frente ao CuHCF.

Quanto a atribuição dos picos, deve sempre ser considerado o fato de que a natureza do íon inserido nesses compostos de intercalação tem um impacto significativo no ambiente eletrônico do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Desse modo, processos redox na região I e II podem ser atribuídos tanto ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, quanto ao $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$, ambos em diferentes estados eletrônicos ou ambiente químico; como usualmente observado no Azul da Prússia.¹¹⁶ Além disso, pode-se perceber pela maior definição dos picos de mais alto potencial para os materiais de CuHCF.120 e CuHCF.150, que estes apresentam uma estrutura local mais ordenada frente ao CuHCF.

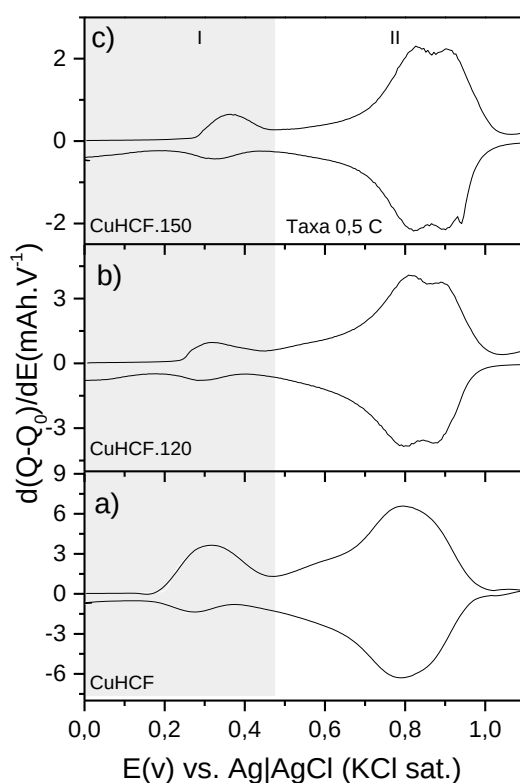


Figura 45. Curvas de capacidade diferencial calculadas para o terceiro ciclo de carga e descarga obtidas para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução 4 mol L⁻¹ em taxa 0,5

C

A figura 46 apresenta a retenção de capacidade em variadas taxas, de 0,5 C a 120 C, para eventos de carga e descarga, sendo realizados 4 ciclos para cada taxa. Este tipo de informação é de enorme relevância na avaliação e estudo de compostos eletroquimicamente ativos em baterias. A relevância desta informação deve-se ao fato de que ela evidencia a capacidade energética do material, a resposta a diferentes condições operacionais ou demandas energéticas e a sua reversibilidade ao longo de diferentes ciclos. A partir desses parâmetros torna-se possível identificar e qualificar a possibilidade de materiais serem de fato relevantes à armazenagem de energia. Entretanto, para qualquer material aplicado a baterias de inserção iônica, esses parâmetros são bastante dependentes da faixa de potencial na qual foram obtidos, sendo que cada composto deve ter suas condições de operação avaliadas individualmente.

Para todas as taxas de 1 C a 120 C foi possível observar boa reversibilidade das reações. De 0,5 C a 120 C houve uma retenção de capacidade próxima de 50,5% e 10%, respectivamente, para os compostos de CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150. Sendo assim, pode-se dizer que o CuHCF obteve excelente manutenção da capacidade reversível mesmo quando submetido a taxas tão elevadas quanto 120 C, resultado de suma importância. Claramente, percebe-se aqui os efeitos no uso de um limite de potencial superior de 1,3 V para os materiais CuHCF.120 e CuHCF.150, que levam a uma grande irreversibilidade e baixa eficiência coulômbica nos ciclos iniciais em taxa 0,5 C.

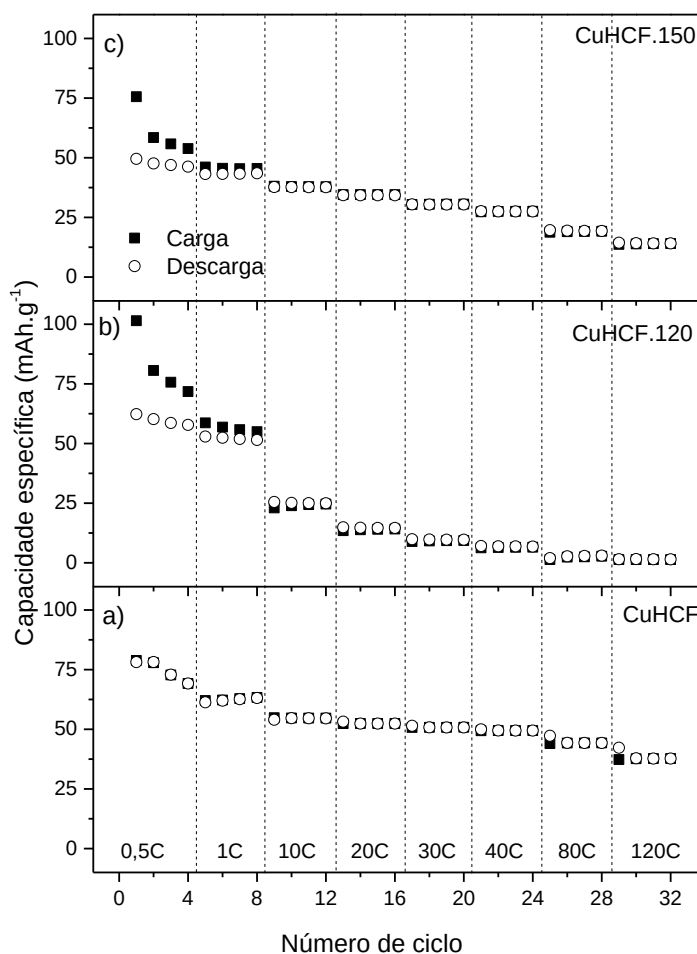


Figura 46. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução de 4 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em taxas variadas

A Figura 47 condensa essas informações, englobando dados de capacidade média de descarga ao longo das diferentes taxas C, para os materiais estudados. Assim, reitera a informação de que com o aumento da taxa C ocorre uma queda considerável na capacidade de descarga. O material CuHCF.120 apresentou a maior perda de capacidade média de descarga, variando de 59 para 4 mAh g⁻¹, sendo esse rápido decaimento com o aumento da taxa um indício de que as propriedades de transporte neste composto são bastante prejudicadas durante a inserção de prótons. Tanto o transporte eletrônico quanto o iônico são essenciais ao adequado funcionamento dos materiais e um equilíbrio entre esses permite um melhor desempenho energético. Quanto ao material de CuHCF.150, observa-se uma queda de capacidade média de 47 para 18 mAh g⁻¹ e o CuHCF resultou na menor perda, variando de 65 para 44 mAh g⁻¹.

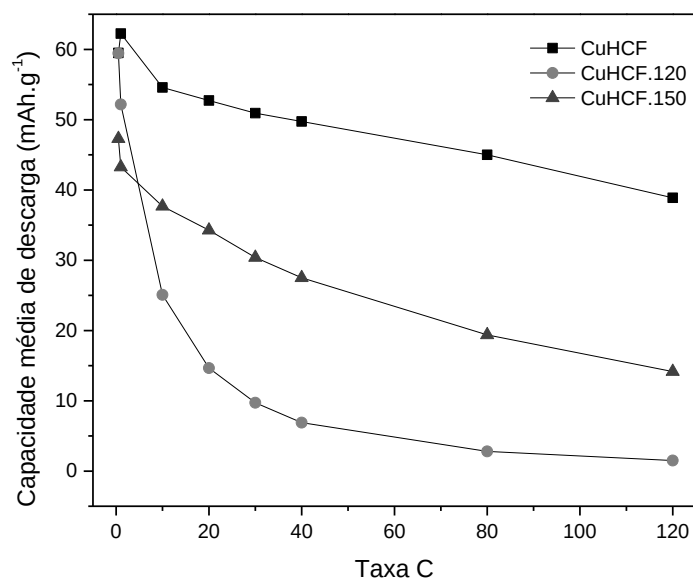


Figura 47. Valores das capacidades médias de descarga para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução de 4 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em variadas taxas

Um fator importante a ser avaliado no desempenho do sistema estudado é a eficiência coulômbica em altas taxas, definida pela diferença de carga entre os processos de carga/descarga do dispositivo. A Figura 48 mostra uma eficiência coulômbica bastante relevante para todos esses materiais, entre 95 e 100%, para uma taxa de 20 C, ao longo de 100 ciclos. Enquanto a retenção de capacidade específica nessa mesma taxa foi elevada para os materiais, sendo próxima de 87%, 90% e 80%, respectivamente, para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150.

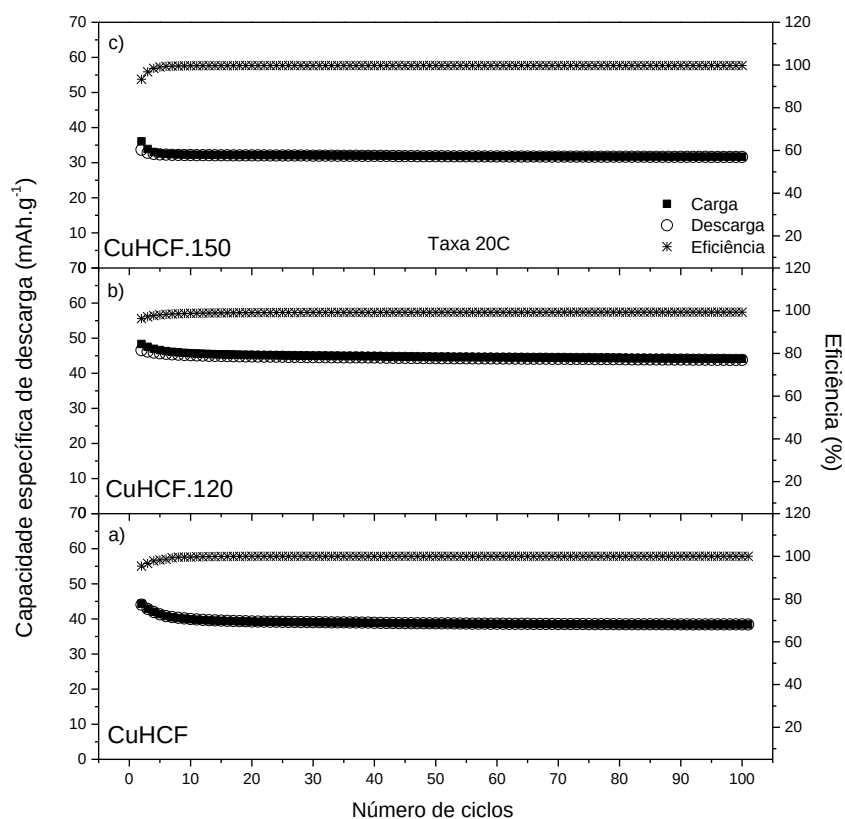


Figura 48. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o CuHCF, CuHCF.120 e CuHCF.150 em solução de 4 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxa de 20 C durante 100 ciclos.

Estes resultados demonstram assim que dentre os compostos analisados, o CuHCF apresentou a melhor capacidade energética, operando com a inserção de prótons na estrutura. Esse material apresenta ainda excelente desempenho em altas taxas de carga/descarga, podendo operar em taxas tão elevadas quanto 120 C com perda de 50% da capacidade inicial.

4.2.2. Compostos de CuHCF

4.2.2.1. Difração de Raios X *ex-situ* após Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada ao composto de CuHCF

Considerando o melhor desempenho energético do material de CuHCF, e de modo a compreender melhor as modificações ocorridas durante as ciclagens galvanostáticas, foi realizado um estudo complementar com base em análises de DRX *ex-situ* em eletrodos. A Figura 49 mostra o DRX do material pulverizado de CuHCF e dos eletrodos submetidos a diferentes estados de carga/descarga. Os experimentos foram realizados na mesma faixa potencial usada para os demais estudos e em H_2SO_4 4mol L^{-1} , em taxa 20 C. Quando comparados ao material CuHCF na forma de pó, os difratogramas dos eletrodos apresentam um sinal de fundo (background) mais acentuado devido a mistura envolvendo polímero, carbono amorfo e o tecido de carbono (APÊNDICE III)¹¹⁷, além de picos identificados por um círculo podem ser associados ao grafite presente na composição da mistura dos eletrodos.¹¹⁸

Em (b) é mostrado o difratograma do eletrodo inicial. Em (c) está o difratograma do eletrodo submetido do processo de carga (oxidação com inserção iônica). O difratograma em (d) mostra o eletrodo após o evento seguinte de descarga (redução com desinserção iônica). De modo a avaliar os efeitos de muitos ciclos consecutivos, o eletrodo foi submetido a 500 ciclos de carga/descarga, finalizando no estado carregado (com desinserção iônica). O difratograma deste eletrodo é mostrado em (e).

A análise destes difratogramas mostra inicialmente que a estrutura do material não é alterada significativamente ao longo dos eventos eletroquímicos. Percebe-se apenas leves deslocamentos na posição dos picos, indicando que o sistema opera sem transições de fase e se comportando como uma solução sólida ao longo da atividade redox com inserção/desinserção iônica. Os parâmetros de rede calculados a partir dos difratogramas são mostrados na Tabela 6 e que após a carga inicial (oxidação com desinserção iônica) o parâmetro de rede e consequente o volume de célula unitária sofreu uma leve diminuição. Do mesmo modo, a descarga do eletrodo (redução com inserção de íons) levou a uma expansão do volume de célula. Todavia, percebe-se alterações mais significativas após muitos ciclos; onde, mesmo após o evento de carga com desinserção iônica, o volume de célula mostra expansão quando comparado ao

eletrodo inicial. Isso indica uma possível relaxação e reorganização estrutural devido a uma provável entrada de moléculas de água adicionais no interior do retículo cristalino. Do mesmo modo, estudos realizados por Song et al. (2015)¹¹⁹, mostram a influência gerada na estrutura cristalográfica de materiais $\text{Na}_{2-8}\text{MnHCF}$, pela presença considerável moléculas de águas reticulares na estrutura cristalina do composto, podendo desencadear em uma distorção estrutural. Outra causa que pode ser considerada é a diminuição no tamanho dos domínios cristalinos, resultando na relaxação da estrutura com consequente aumento nos parâmetros de rede. Mas, como os picos no difratograma não apresentam alteração significativa na largura, a primeira explicação parece mais provável. Um aumento expressivo no número de águas reticulares.

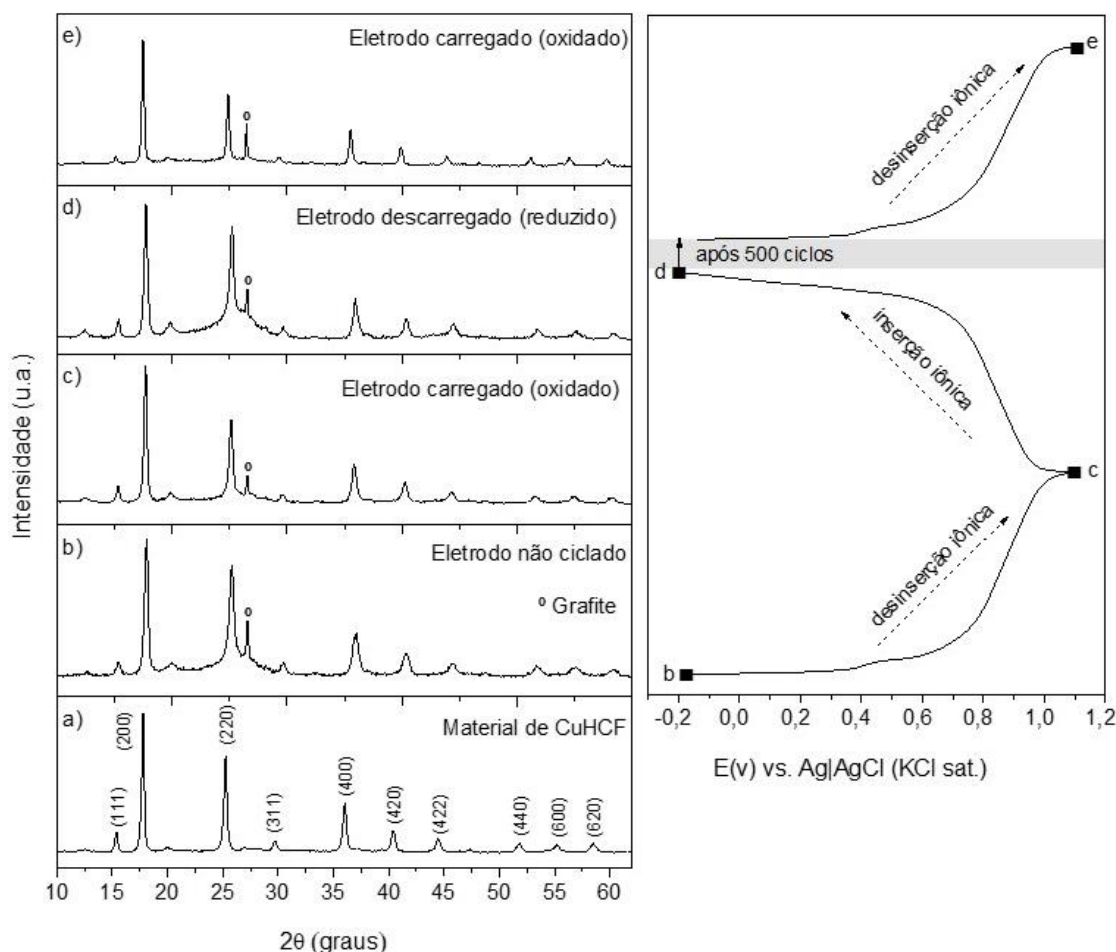


Figura 49. DRX obtido para o material de CuHCF e eletrodos antes e após a realização de ciclos de CGPL associado às respectivas curvas de CGPL

Tabela 6. Parâmetros de rede obtidos pela análise de DRX *ex-situ* de eletrodos de CuHCF

Eletrodo	Inicial	Carregado	Descarregado	Carregado (após 500 ciclos)
a (Å)	9,98	9,89	10,06	10,09
Volume de célula (Å³)	993,29	966,78	1018,94	1028,97

4.2.2.2. Resultados obtidos por Titulação Galvanostática Intermitente (GITT) para os compostos de CuHCF

4.2.2.2.1. GITT - materiais de CuHCF em eletrólito de H₂SO₄ 4 mol L⁻¹ com controle de temperatura

Um estudo cinético e termodinâmico mais aprofundado dos processos de inserção iônica, foi realizado por meio da técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT). Além de contribuir para um maior entendimento em relação às consequências geradas pelos aspectos estruturais e eletrônicos desse material nas reações de inserção iônica. Estes estudos foram realizados em célula eletroquímica de parede dupla para permitir circulação de água a partir de um banho termostático.

Essa técnica foi realizada para o material de CuHCF em uma faixa de potencial de -0,2 a 1,1 V, com aplicação de pulsos de corrente de 1,5 mA em um período (t_{pulso}) de 120 segundos. O tempo de relaxação (t_{relax}) foi de 90 minutos. A estimativa do t_{pulso} ideal foi realizada por meio das massas de material ativo dos eletrodos de trabalho utilizados. Com o intuito de que o sistema entrasse em um regime inicial de maior estabilidade, foram realizados 3 ciclos consecutivos de carga/descarga antes da realização da GITT, finalizando os ciclos com o material no estado carregado (sem íons inseridos em sua estrutura). Em seguida, o banho termostático foi acionado e após estabilização da temperatura no valor desejado o experimento de GITT foi iniciado. Quatro temperaturas diferentes foram utilizadas neste estudo: 18, 22, 26 e 30°C.

As curvas de titulação obtida para os materiais CuHCF em H_2SO_4 em temperaturas variadas são mostradas na Figura 50. Na figura inserida pode-se observar uma das etapas de titulação, onde após a aplicação de um pulso de corrente durante t_{pulso} há uma queda abrupta do potencial, seguida do processo de relaxação durante t_{relax} onde o sistema permanece em circuito aberto e os sofrem autodifusão e entram em equilíbrio termodinâmico na estrutura. Uma curva denominada de potencial termodinâmico (potencial no estado de equilíbrio) é constituída pelos valores de potencial final após a relaxação, sendo que nesse momento há um equilíbrio entre o sistema e os íons homogeneamente distribuídos na estrutura do composto. Nesse período não há a formação de gradientes de concentração no interior da estrutura.^{100; 120}

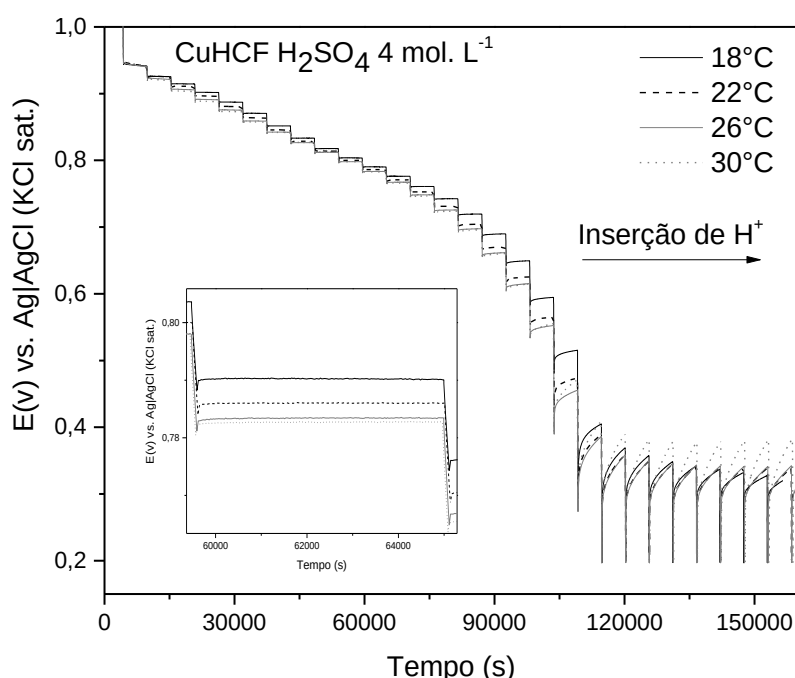


Figura 50. Curva de GITT obtida pela inserção de H^+ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol L^{-1} de H_2SO_4 .

Com o intuito de se determinar parâmetros difusionais para os materiais, e construir as curvas de potencial termodinâmico, as curvas de GITT, ao invés de serem expressas em função do tempo, foram expressas em função da quantidade de íons inseridos na estrutura do material (x). Os valores desse parâmetro x foram obtidos a partir da Equação 8, sendo I correspondente a corrente aplicada (Ampère), τ ao tempo total de aplicação da corrente (segundos), M a massa

molar do material ativo (gramas por mol), m a massa de material ativo depositada no eletrodo (gramas), z a carga do íon inserido e F a constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}).

$$X = \frac{I\tau M}{zmF} \quad \text{Equação 8}$$

Os parâmetros difusionais, como o coeficiente de difusão química ($\tilde{D} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), coeficiente de autodifusão ou componente de difusividade ($D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e o fator termodinâmico de intensificação, (ϕ / adimensional); foram calculados a partir de métodos descritos por Weppner e Huggins (1977) e (1978)^{100; 101}. Esses parâmetros para as variadas temperaturas são apresentados nos gráficos da Figura 51. Sendo (a) a curva de potencial termodinâmico em relação a quantidade de íons inseridos na estrutura do material; (b) o fator termodinâmico de intensificação (ϕ / adimensional); (c) o coeficiente de autodifusão ou componente de difusividade ($D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e (d) o coeficiente de difusão química ($\tilde{D} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

A partir desses gráficos foi possível perceber que as curvas referentes a cada parâmetro possuem um perfil bastante similar para as diversas temperaturas. E em relação ao potencial termodinâmico, na Figura 51 (a) de 1 a 0,7 V as curvas apresentam-se de forma monotônica decrescente, mas a partir de 0,7 V apresenta um decaimento mais significativo e em x maior que 0,85 começa a aparecer um patamar, que corresponde a um processo relevante de inserção iônica H^+ .

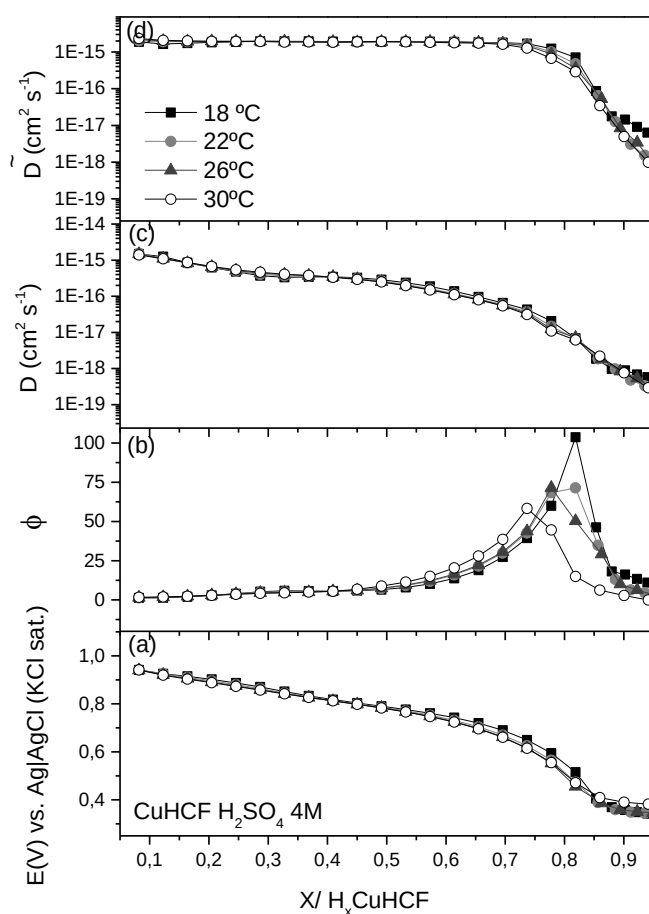


Figura 51. (a) Curva de potencial termodinâmico, (b) Fator termodinâmico (Φ), (c) Coeficiente de autodifusão (D) e (d) Coeficiente de difusão química ($\tilde{D}$), para a o processo de inserção de íons H^+ no eletrodo de CuHCF, em solução de H_2SO_4 4 mol L^{-1} .

Quanto ao coeficiente de difusão química ($\tilde{D}$), este se correlaciona ao transporte de íons sob um gradiente de concentração, e é o coeficiente expresso na primeira lei de Fick. Considerando uma difusão unidimensional, a concentração (C) de íons que se difundem é função da posição (l) no interior do sólido (a distância percorrida por essas espécies) e do tempo (t) de difusão. Dessa forma, $C = f(l, t)$. O fluxo de espécies é diretamente proporcional a existência desse gradiente de concentração ($\partial C / \partial l$). Essa relação de proporcionalidade é dada pelo coeficiente de difusão química. Conforme a primeira lei de Fick (Equação 9), uma espécie que apresenta um coeficiente de difusão química ($\tilde{D}$), e que se encontra sob um gradiente de

concentração ($\partial C/\partial l$), estará submetida a um fluxo (J), no sentido contrário ao gradiente de concentração (sinal negativo).

$$J = -\tilde{D} \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right) \quad \text{Equação 9}$$

Conforme trabalho de Weppner e Huggins, os experimentos de GITT podem ser usados para o cálculo do coeficiente de difusão químico.^{99; 121} A Equação 10 mostra a Equação utilizada para o cálculo desse coeficiente para cada passo de polarização e relaxação. O parâmetro τ corresponde ao tempo de aplicação da corrente (segundos), m a massa de material ativo depositada no eletrodo (gramas), V_M ao volume molar ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), M a massa molar do material ativo (g mol^{-1}) e S a área superficial de material ativo (cm^2). Enquanto os parâmetros ΔE_S e ΔE_T correspondem, respectivamente, às variações de potencial durante o período de relaxação e de aplicação da corrente. Para o cálculo de V_M e S foram utilizados os dados obtidos por análise de adsorção de nitrogênio com pontos múltiplos na região de formação da multicamada (*multi-point BET* - Brunauer, Emmet, Teller) e picnometria de hélio, para medida da densidade do material. Sendo para o composto de CuHCF a densidade obtida de $2,99 \text{ g cm}^{-3}$ e a área superficial de $691.240 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$.

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{mV_M}{MS} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_S}{\Delta E_T} \right)^2 \quad \text{Equação 10}$$

A Figura 51 (d) apresenta as curvas de coeficiente de difusão químico versus o número de íons inseridos na estrutura, x . Durante o início da inserção de íons H^+ no material de CuHCF a curva encontra-se aproximadamente uniforme, com valores de $\tilde{D}$ em torno de $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Com a inserção de maiores quantidades desse íon, a partir de $x \sim 0,75$ observa-se um decréscimo, com valores de $\tilde{D}$ até $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Pode ser observado nas curvas, ao longo do processo de inserção iônica, uma diminuição contínua nos valores de $\tilde{D}$. Conforme ocorre a inserção iônica na estrutura do composto, torna-se mais difícil a difusão dos íons, o que corresponde a este decréscimo da curva. Tal fato é oriundo do aumento das interações eletrostáticas na rede cristalina do material e da redução da quantidade de sítios disponíveis para os íons se

difundirem. Esse comportamento com um decréscimo é usual no caso de materiais de inserção iônica.¹²²

Outro parâmetro calculado foi o coeficiente de autodifusão (D), que está relacionado ao movimento iônico aleatório na ausência de um gradiente de concentração; que dessa forma, reflete a mobilidade iônica na estrutura química do composto. Esse fator D sofre relevante influência dos parâmetros da estrutura do composto, da quantidade de sítios disponíveis para ocupação e da interação dos íons com a estrutura do material. Os coeficientes de autodifusão e o de difusão química podem ser relacionados por meio da Equação 11.

$$\tilde{D} = D\phi \quad \text{Equação 11}$$

Na expressão ϕ é denominado fator termodinâmico de intensificação ou fator de Wagner.¹²³ Tal parâmetro decorre da interação entre o fluxo de elétrons e íons, sob um gradiente de concentração. O fator de Wagner, em muitos casos, pode intensificar a densidade do fluxo iônico suplantando o valor esperado ao basear-se no gradiente de concentração; por meio do fluxo eletrônico. Esta condição reflete a presença de um campo elétrico interno gerado por um fluxo de espécies, com diferentes velocidades, cargas e direções, através da estrutura do composto. O campo elétrico gerado, por conseguinte, aumenta a velocidade das espécies mais lentas e reduz a das espécies mais rápidas, a fim de preservar a eletro-neutralidade do sistema. O fator termodinâmico de intensificação pode ser dado pela Equação 12:

$$\phi = \frac{xF}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo x a estequiometria (grau de intercalação), F a constante de Faraday (96485 As mol⁻¹), R a constante dos gases (8,3145 J K⁻¹ mol⁻¹), T a temperatura do sistema (Kelvin) e $\partial E / \partial x$ a inclinação local da curva de potencial termodinâmico. O uso da Equação 11, combinada as curvas de potencial termodinâmico - Figuras 46 (a) - além da Equação 12 permitem o cálculo de ambos os parâmetros D e ϕ para cada material estudado.

Valores de ϕ superiores a 1 indicam uma intensificação do movimento iônico oriunda da rápida movimentação eletrônica. Contudo, valores abaixo de 1 indicam uma reduzida mobilidade eletrônica, o que consequentemente diminui a movimentação iônica, assim, ocorre

um desequilíbrio de cargas na estrutura do material. Como os materiais tipicamente usados em reações de eletroinserção são semicondutores, com mobilidade e concentração eletrônicas adequadas, os valores do fator termodinâmico são usualmente superiores a 1.

A Figura 51 (b), referente ao material de CuHCF, apresenta em geral valores de ϕ entre 0 e 102. Na região de $x \sim 0,75$ ocorre uma diminuição mais proeminente do potencial, de acordo com a curva de potencial termodinâmico, desencadeando um aumento considerável desse fator. Este aumento dos valores de ϕ maiores que 1 indicam que conforme os íons estão sendo inseridos no material o transporte eletrônico que ocorre de maneira concomitante leva a uma intensificação do transporte iônico.

Os reduzidos valores de ϕ podem ser associados a condutividade eletrônica e a concentração de íons e elétrons no material estudado, de acordo com a Equação 13, dependente da mobilidade iônica (p_i) e das concentrações iônica (c_i) e eletrônica (c_e).

$$\phi = t_e \left(1 + p_i^2 \frac{c_i}{c_e} \right) \quad \text{Equação 13}$$

De acordo com expressão acima, pode-se deduzir que, quando na estrutura química de um material, a c_i é preponderante a c_e , ou seja, há uma baixa concentração eletrônica e alta concentração de íons, como resultado, altos valores de ϕ serão alcançados. Todavia, idealmente, a razão entre c_i e c_e deve ser próxima de 1, uma vez que a operação do material depende de ambos os efeitos de transporte (íons e elétrons). Outro fato que pode levar a baixos valores de ϕ é o número de transporte dos elétrons (t_e). A estrutura química típica de compostos de PBA possui características que levam a alta mobilidade iônica em comparação a mobilidade de elétrons (possuem baixa condutividade eletrônica).⁴⁷ Como $t_e + t_i = 1$, o número de transporte deve ser baixo e, de acordo com a Equação 16, resulta em baixos valores de ϕ .

Uma outra maneira de se representar o fator termodinâmico de intensificação, na qual engloba a dependência deste com fatores cinéticos é dada pela Equação 14.¹⁰¹ Constituída por parâmetros termodinâmicos, como a estequiometria (x) e o coeficiente de atividade (a) e parâmetros cinéticos, como o número de transporte (t) e as mobilidade iônica e eletrônica (z).

$$\phi = (1-t_i) \frac{\partial \ln a_i x}{\partial \ln c_i x} - \sum_{i \neq j} t_j \frac{z_i}{z_j} \frac{\partial \ln a_i x}{\partial c_i x} \quad \text{Equação 14}$$

A partir da Equação de Nernst, dada pela Equação 15, pode-se inferir que a atividade no composto analisado está associada à estequiometria dele, além do potencial ser diretamente proporcional ao logaritmo neperiano de a_i . De modo a correlacionar esta expressão com a Equação 12, uma reduzida mudança na concentração iônica associada a uma elevada modificação potencial, fornece elevados valores de ϕ ; o que foi percebido pelos resultados obtidos para o CuHCF. Segue abaixo a Equação de Nernst:

$$E = E^o - \frac{RT}{ZF} \ln a_i \quad \text{Equação 15}$$

Para a determinação do coeficiente de autodifusão, D , foi utilizada a Equação 11, sendo este expresso em função de x . A Figura 51 (c) mostra os valores de D obtidos para o CuHCF. Nas curvas apresentadas D decresce de 10^{-15} para valores em torno de $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ com a inserção iônica. As curvas apresentam-se de forma monotônica decrescente, sendo que a partir de $x \sim 0,3$ a curva indica uma menor inclinação, havendo um decréscimo mais lento nos valores de D e após $x \sim 0,75$ a curva decai de forma proeminente, sendo bem próximo do valor de x no qual pode ser identificado um pico nas curvas de ϕ e com o início do surgimento do patamar mostrado nas curvas de potencial termodinâmico. Analogamente ao parâmetro do coeficiente de difusão, a ocorrência da redução nos valores de D é desencadeada pela dificuldade de difusão dos íons na rede no material ao longo da inserção iônica.

Uma outra forma de se analisar o coeficiente de autodifusão é por meio da relação de Einstein-Smoluchowski (Equação 16) considerando que o íon de inserção sofre interações químicas e eletrostáticas na estrutura do composto.¹²⁴ Na qual o fator p corresponde a mobilidade iônica das espécies, K_b a constante de Boltzmann e T a temperatura.

$$D = pK_bT \quad \text{Equação 16}$$

No entanto, a mobilidade iônica é um parâmetro energeticamente ativado e pode ser descrito pela Equação de Arrhenius, Equação 17.¹²⁵ Deste modo, interações entre as moléculas de água de hidratação, presentes nos interstícios da estrutura química do material, e os íons que estão sendo inseridos na estrutura podem ocasionar alterações dessa energia de ativação, modificando assim a difusividade nos materiais.

$$p = p_0 e^{-E_a/K_bT} \quad \text{Equação 17}$$

Por conseguinte, essa discussão evidencia que os mecanismos de transporte de prótons nestes compostos são altamente influenciados pela interação destes íons com as moléculas de água de coordenação ou adsorvidas, no interior da estrutura. Isto posto, as barreiras energéticas para difusão devem envolver formação e quebra de interações de hidrogênio. Ademais, surgem outras questões a respeito de qual o íon inserido no retículo e difundido ao longo das reações, se seria de fato um próton H^+ ou um íon hidrônio H_3O^+ , o que leva a importante questão se o mecanismo difusional ocorre por um processo veicular ou por Grotthuss.

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

Com o intuito de buscar algumas evidências que possam fundamentar e aprofundar essa análise e discussão, foram realizados experimentos adicionais utilizando um eletrólito preparado a partir de ácido sulfúrico deuterado (D_2SO_4) em água deuterada (D_2O). A utilização de deutério ao invés de hidrogênio deve permitir alterações nas forças da ligação de hidrogênio, assim, avaliando seus efeitos e a ocorrência de efeitos isotópicos. Ainda, sendo o processo de difusão um evento energeticamente ativado, que pode ser descrito pela Equação empírica de Arrhenius, a determinação da energia de ativação pode ser realizada a partir dos coeficientes de difusão em diferentes temperaturas.

A seguir, será apresentada uma comparação entre os parâmetros difusionais obtidos pela GITT com controle de temperatura do material de CuHCF em solução de H_2SO_4 e D_2SO_4 4 mol L⁻¹. Esses testes foram realizados sob as mesmas condições que os testes realizados com o material de CuHCF em H_2SO_4 em solução 4 mol L⁻¹ exceto pelo fato de ter sido utilizado como eletrólito uma solução de D_2SO_4 4 mol L⁻¹ e o t_{pulso} foi de 60 segundos.

As curvas de GITT obtidas para os materiais de CuHCF em 4 mol L⁻¹ de D_2SO_4 em variadas temperaturas é apresentada na Figura 52. Nestas curvas, de forma análoga às curvas de CuHCF em 4 mol L⁻¹ de H_2SO_4 , a região inferior representa os períodos de polarização, onde ocorre uma queda de potencial. Seguido de períodos de relaxação, no qual o potencial se eleva e se estabiliza, sem aplicação de corrente. Pode ser observado que o perfil obtido é muito similar ao obtido em H_2SO_4 , visto que não se espera modificações relevantes no potencial de célula com a utilização do D^+ .

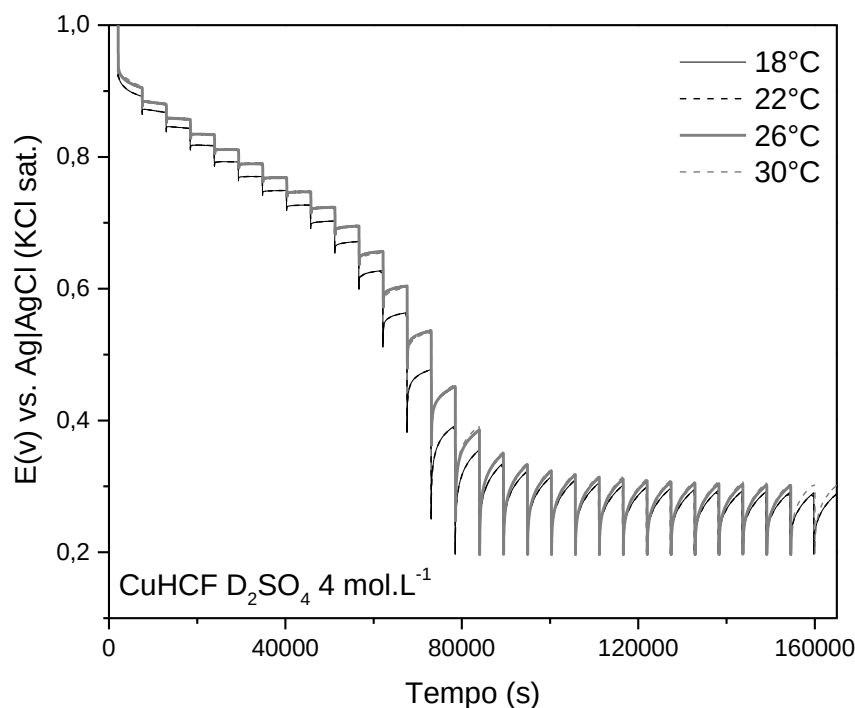


Figura 52. Curva de GITT obtida pela inserção de D^+ no eletrodo de CuHCF em solução 4 mol L^{-1} de D_2SO_4 .

O gráfico gerado para os parâmetros difusionais do CuHCF em D_2SO_4 nas variadas temperaturas encontra-se em APÊNDICE IV. As curvas obtidas para todas essas temperaturas apresentaram perfil muito similar tanto para o D_2SO_4 quanto para o H_2SO_4 , assim, para uma comparação entre os eletrólitos será apresentado apenas o gráfico de uma dessas temperaturas, sendo os demais disponibilizados em APÊNDICE V. Desse modo, as curvas obtidas em temperatura de 18°C , em D_2SO_4 , juntamente com as mesmas curvas obtidas em H_2SO_4 são apresentadas na Figura 53.

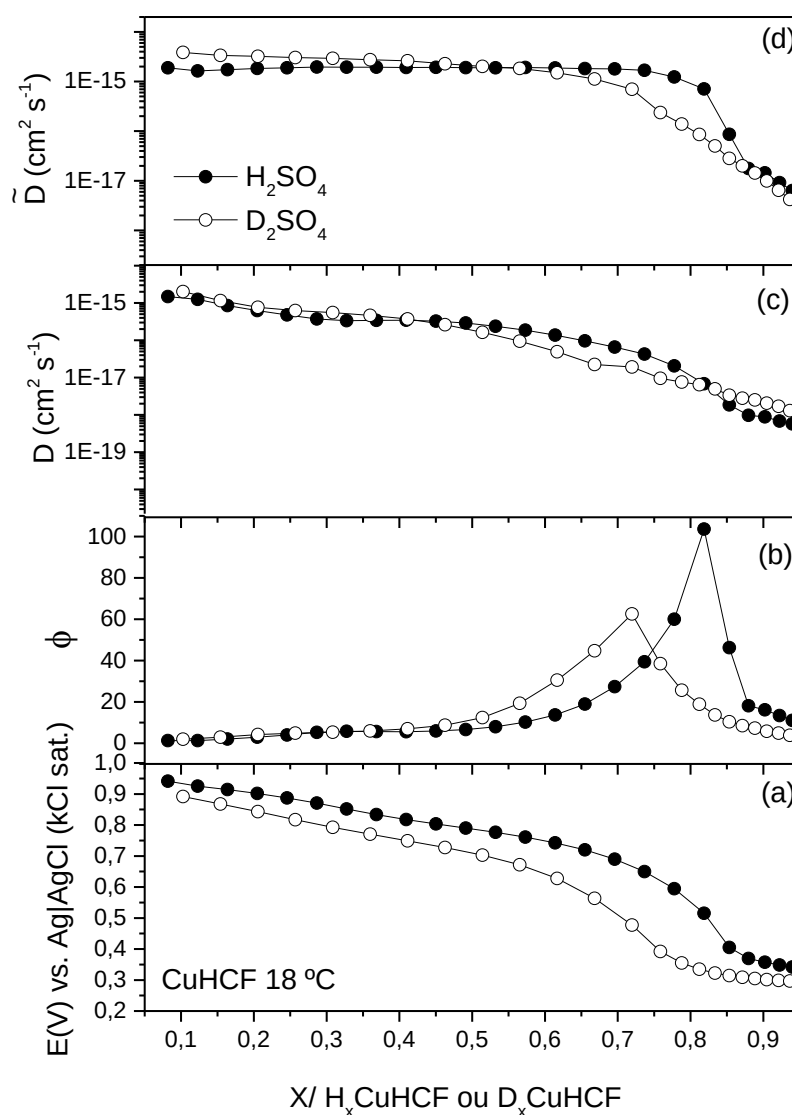


Figura 53. (a) Curva de potencial termodinâmico, (b) Fator termodinâmico (Φ), (c) Coeficiente de autodifusão (D) e (d) Coeficiente de difusão química ($\tilde{D}$), para a o processo de inserção de íons H^+ e D^+ no eletrodo de CuHCF, em soluções de, respectivamente, H_2SO_4 e D_2SO_4 4 mol L^{-1} , para a temperatura de 18°C.

Na Figura 53 em (a) é mostrado o potencial termodinâmico em relação a quantidade de íons inseridos na estrutura do material, juntamente com a mesma curva obtida em H_2SO_4 . Pode ser identificada a tamanha similaridade entre elas, principalmente pelo fato de apresentarem a estequiometria de íons inseridos muito próxima e consequentemente, capacidades energéticas de valores muito próximos, dentro da faixa de potencial utilizado. A principal diferença

observada está na ligeira queda de potencial que se inicia acima de 0,7 V em H_2SO_4 , mas que em D_2SO_4 ocorre acima de 0,6 V. Sabe-se que em processos eletroquímicos no estado sólido o potencial de eletrodo pode ser relacionado a uma contribuição iônica (associada a concentração de íons inseridos no composto), mas principalmente da contribuição eletrônica, associada a posição do nível de Fermi e da estrutura de bandas do material. Quanto às reduções de potencial mais abruptas (como na curva em H_2SO_4 , 0,7 a 0,85 V), estas ocorrem quando o nível de Fermi se encontra em regiões com baixa densidade de estados ocupados. A curva em D_2SO_4 apresenta uma redução mais gradual (0,6-0,85) V, o que indica que a estrutura de bandas nessa situação é ligeiramente diferente, com novos estados eletrônicos ocupados no entorno do nível de Fermi e/ou a ocorrência de uma pequena separação das bandas associadas aos estados eletrônicos dos metais de transição. Comumente essa separação ocorre quando as ligações envolvidas passam a apresentar um maior caráter iônico. Esse efeito pode ser esperado, ao passo que interações de hidrogênio envolvendo D_3O^+ são mais fortes e desse modo podem promover um efeito indutivo mais significativo na estrutura em comparação com o íon H_3O^+ .

A Figura 53 em (c) mostra a comparação dos valores de difusividade obtidos para ambos os eletrólitos. Possuem valores bastante próximos durante o início do processo de descarga, alterando-se na região intermediária para valores de x entre 0,45 e 0,85 e adiante outra alteração para valores de x entre 0,85 e 1,0. Os valores de D variam entre 10^{-15} e $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A ocorrência de tais variações é oriunda das alterações na queda de potencial e possivelmente nas forças de interação na estrutura. Este efeito se deve ainda a contribuição do fator de intensificação que se modifica em função do perfil da curva de potencial. Quedas (ou incrementos) de potencial mais abruptas levam a aumentos mais significativos no fator de intensificação, o que gera influência no parâmetro de autodifusão. No entanto em (d), mostra a comparação entre os coeficientes de difusão química e as curvas apresentam valores muito próximo de coeficiente de difusão até valores de x entre 0,65 e 0,85. Tal ocorrência possivelmente é oriunda de alguma modificação estrutural do composto, como exemplo, da quantidade de sítios disponíveis para ocupação e da interação dos íons com a estrutura do material. Após x próximo de 0,85 as curvas se tornam decrescentes com perfil monotônico ademais, os valores de $\tilde{D}$ variam entre 10^{-15} e $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A comparação entre os resultados obtidos nesses experimentos permite uma avaliação de aspectos relevantes acerca dos mecanismos de transporte dos íons neste material. Os

processos de carga/descarga observadas se dão por transferência redox na estrutura, e de modo concomitante, a desinserção/inserção iônica, neste caso de prótons. O processo de difusão de prótons, em solução ou em sólidos, pode ocorrer por dois diferentes mecanismos. Em solução, uma extensa rede composta por ligações de hidrogênio envolve a movimentação de prótons. Este processo bastante conhecido é denominado por mecanismo de Grotthuss ou de transferência prototrópica¹²⁶. Tal fenômeno consiste na doação de um próton a partir de um íon hidrônio para uma molécula de água vizinha, por meio de um rearranjo molecular local, em sua maioria rotação e quebra e formação de ligações de hidrogênio¹²⁷; que por sua vez torna-se também um íon hidrônio até que doe seu próton para outra molécula de água presente na vizinhança. O movimento do próton ocorre sem que ocorra movimentação das moléculas de água. Em contrapartida, existe também o mecanismo denominado veicular. No qual o próton não migra como o íon H^+ , mas sim como H_3O^+ ou como o NH_4^+ , ligado assim por uma espécie denominada veículo, nestes casos, podendo ser o H_2O ou NH_3 .^{128;129} Esses dois mecanismos têm sido observados em diversos processos difusionais no estado sólido. A análise do efeito isotópico no processo de difusão de prótons (H^+) e dêuterons (D^+) tem sido realizada por vários grupos de pesquisa. Em particular, Privalov et al. (2019)¹³⁰ discute que o transporte de massa translacional é proporcional a raiz quadrada da razão das massas das espécies envolvidas (Equação 18):

$$\frac{D(m_1)}{D(m_2)} = \sqrt{m_2/m_1} \quad \text{ou} \quad \frac{D(H^+)}{D(D^+)} = \sqrt{m_D/m_H} \quad \text{ou} \quad \frac{D(H_3O^+)}{D(D_3O^+)} = \sqrt{m_{D_3O^+}/m_{H_3O^+}} \quad \text{Equação 18}$$

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

Este efeito isotópico tem sido confirmado em diversos trabalhos e foi demonstrado que a razão entre os coeficientes de autodifusão atinge valores de aproximadamente 1,6 quando o mecanismo de transporte de prótons ocorre via Grotthuss; não sendo observadas alterações quando o mecanismo atuante é o veicular.¹³⁰ Desta forma, a diferenciação entre os mecanismos veicular e de Grotthuss a partir da razão entre os coeficientes de difusão exige experimentos de enorme precisão, uma vez que estes parâmetros variam em várias ordens de grandeza ao longo do processo de inserção iônica. A partir da análise das curvas da Figura 49 (d) pode-se perceber que inicialmente há uma pequena variação nos valores do coeficiente de difusão, que se torna mais significativa após $x \sim 0,7$, quando se compara ambos os experimentos (H_2SO_4 e D_2SO_4).

Estes experimentos não são assim conclusivos na identificação do mecanismo difusional. Mesmo que não haja na literatura estudos detalhados sobre a técnica de GITT acerca da sua exatidão e precisão na determinação de coeficientes de difusão, os experimentos aqui apresentados foram realizados de maneira cuidadosa e criteriosa.

Diferente de outros materiais, onde se observa difusão de prótons no estado sólido, os derivados de Azul da Prússia possuem grandes cavidades intersticiais ($\sim 5 \text{ \AA}$) que podem acomodar facilmente moléculas de íons hidrônio e água em seu interior. Sabe-se que o número de moléculas de água de coordenação pode variar de 4-16, dependendo do grau de processamento e secagem a que o material é submetido; como avaliado no grupo por técnicas de análise térmica. Pode-se prever assim que a inserção de prótons pode ser acompanhada da inserção concomitante de moléculas de água na forma de íons hidrônio do tipo H_3O^+ ou H_5O_2^+ que preenchem estas cavidades internas. Independente do mecanismo de difusão dos prótons no interior da estrutura, espera-se a inserção concomitante de moléculas de água na forma de íons hidrônio.

A partir dessas análises de variação de temperatura em ambos os eletrólitos e com o uso da Equação de Arrhenius aplicada aos coeficientes de difusão determinados nas análises realizadas, Equação 19, foi possível determinar a energia de ativação envolvida nesses processos.³¹

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 e^{-E_a/K_b T} \quad \text{Equação 19}$$

Sendo T dado em Kelvin e K_b a Constante de Boltzmann, ao realizar o logaritmo neperiano da Equação 20, obtém-se:

$$\ln \tilde{D} = \ln \tilde{D}_0 - \frac{E_a}{K_b} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Equação 20}$$

A Equação 20 assume a forma de uma Equação linear, onde um gráfico de $\ln \tilde{D}$ vs. $1/T$ possui um coeficiente angular que corresponde a $-E_a/K_b$. Pelo uso da constante de Boltzmann igual a $8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$, pode-se determinar a energia de ativação em elétron-Volt (eV). Assim, foi realizado o processo matemático de linearização por meio dos valores do logaritmo dos coeficientes de difusão apresentados na Figura 53 e APÊNDICE V versus o inverso da

temperatura, resultando no gráfico da Figura 54. As retas apresentadas no gráfico da Figura 54 possuem coeficiente angular equivalente a $-E_a/K_b$, sendo assim, os valores de energia de ativação obtidos para o material de CuHCF, em solução de H_2SO_4 e em D_2SO_4 são mostrados na Tabela 7.

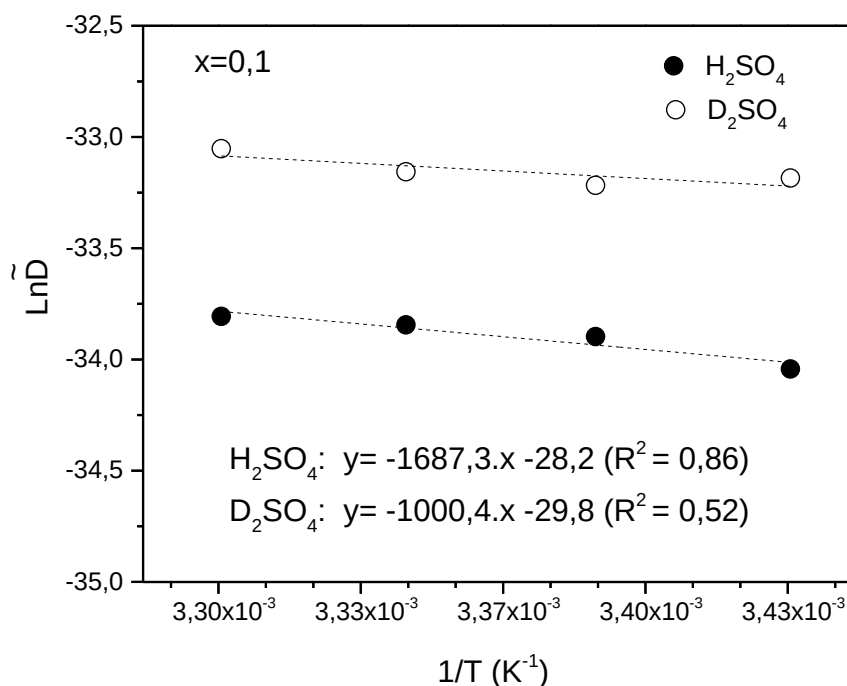


Figura 54. Curva do logaritmo do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura, obtidos para o composto CuHCF, em solução 4 mol L^{-1} de H_2SO_4 e 4 mol L^{-1} de D_2SO_4 . Na Figura estão indicadas as equações lineares obtidas pelo ajuste dos pontos para valores coletados em $x = 0,1$.

Tabela 7. Valores de energia de ativação obtidos para a inserção de prótons no composto CuHCF, em solução 4 mol L^{-1} de H_2SO_4 e D_2SO_4 .

Solução 4 mol.L^{-1}	H_2SO_4	D_2SO_4
Energia de Ativação (eV)	0,14	0,09

A análise e interpretação destes resultados é um trabalho bastante complexo. Diversos estudos têm sido reportados na literatura analisando-se diferentes materiais, por diferentes técnicas, e diferentes modelos e teorias têm sido apresentados para discussão dos mecanismos

de transporte de prótons em sólidos e soluções. A análise destes mecanismos se baseia principalmente na descrição de efeitos dinâmicos rotacionais e translacionais das espécies envolvidas, além da magnitude das forças de interação de hidrogênio no meio. Sabe-se que mobilidade de prótons em água envolve tipicamente energias de ativação em torno de 0,1 eV, e está principalmente associada a energia envolvida na ocorrência de processos dinâmicos rotacionais nas moléculas de água. Nestas condições a mobilidade dos prótons é descrita pelo mecanismo de Grotthuss.^{131,132} Alguns trabalhos disponíveis na literatura apresentam resultados associados ao transporte de prótons em diferentes materiais, e a partir de valores de energia de ativação e da análise de processos dinâmicos translacionais e rotacionais, identificam a ocorrência do mecanismo de transporte veicular.^{77, 78} Percebe-se que valores de energia de ativação mais elevados, de 0,3 -0,8 eV, estão associados a processos translacionais de moléculas que atuam como veículos, como o caso do íon hidrônio H_3O^+ . Deste modo, os resultados aqui obtidos indicam valores de energia de ativação $E_a \sim 0,1$ eV, que sugerem fortemente que o mecanismo de transporte predominante que atua nestes sistemas estudados é o processo de Grotthuss.

4.2.2.3. Espectroscopia Mossbauer (EM) *in-situ* aplicada ao composto de CuHCF

A partir das análises eletroquímicas e estudos realizados, pode-se afirmar que os processos de carga/descarga dos compostos estudados estão associados a processos redox relativamente complexos, envolvendo alterações tanto no estado de oxidação dos metais de transição envolvidos, quanto nos estados eletrônicos de spin. Dessa forma, com o intuito de realizar uma análise mais detalhada sobre os estados eletrônicos especificamente do ferro, durante os processos de inserção iônica (descarga), experimentos utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer foram realizados. No entanto, em função do tempo necessário para coleta de espectros Mössbauer estatisticamente adequados, e da possível instabilidade de compostos HCFs em estados altamente reduzidos ou oxidados, optou-se pela realização de um estudo *in-situ*.

4.2.2.3.1. Montagem da célula eletroquímica utilizada na Espectroscopia Mossbauer (EM) in-situ aplicada ao composto de CuHCF

Este tipo de abordagem é bastante interessante, pois uma célula eletroquímica construída em nosso grupo de pesquisa pôde ser acoplada ao espectrômetro e o material no eletrodo levado eletroquimicamente a diferentes estados de carga (diferentes estados de oxidação) e mantido nesta condição pelo tempo demandado durante a aquisição dos dados experimentais.⁶²

Para a construção dessa célula eletroquímica foi necessário um eletrodo de trabalho (WE) que fosse fisicamente e quimicamente estável, cujo material ativo a ser analisado tenha concentrações adequadas de ferro. O WE deve estar imerso no eletrólito de maneira a promover as reações de inserção/desinserção e, de maneira a reduzir efeitos de absorção e espalhamento, o caminho percorrido pela radiação através deste eletrólito deve ser o menor possível. Ou seja, a célula deve apresentar paredes finas e permitir a entrada de um contra-eletrodo e um de referência. Inúmeras propostas têm sido apresentadas na literatura^{133; 134}, contudo, a de Fierro et al.¹³⁵ foi selecionada, na qual foi utilizado um pequeno saco plástico de polietileno como célula eletroquímica, sendo este material de baixo custo, frente ao uso adicional de janelas poliméricas finas acopladas a células de vidro, como já utilizado em diversos estudos. Assim, foi elaborada uma estrutura de plexiglass (plástico acrílico) que permite a sustentação, sem que haja excessiva deformação, de um pequeno saco plástico (70 mm de largura x 100 mm altura) no seu interior.

A estrutura possui uma tampa para fixação do saco plástico e sustentação dos eletrodos no seu interior. Os mesmos eletrodos usados nos experimentos eletroquímicos foram aqui empregados. Uma vantagem em se depositar a mistura constituída do material ativo sobre o tecido de carbono é que este substrato apresenta reduzida absorção de radiação. Um fator relevante nessa célula é a redução da espessura da camada eletrolítica durante a aquisição de dados, que pode ser alcançada com o uso de uma pequena placa contendo um anel de constrição. Após a ocorrência das reações até o estágio desejado, esta placa é fixada a célula, comprimindo a região do WE e reduzindo a espessura da camada do eletrólito. Portanto, o percurso da radiação ao longo da célula envolve apenas duas folhas de polietileno (40 µm cada), o tecido de carbono e a camada de material ativo. Um potenciostato portátil SP-200 da Bio-Logic foi utilizado na realização dos experimentos eletroquímicos. A Figura 55 apresenta o esquema de montagem da análise de Mössbauer e a célula eletroquímica acoplada ao espectrômetro.

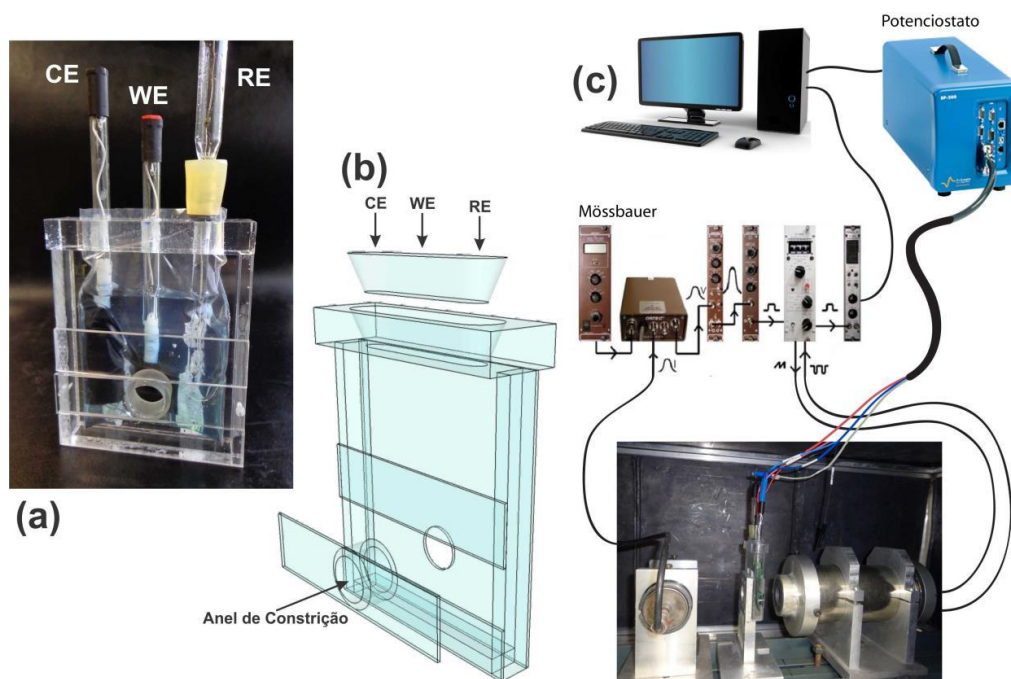


Figura 55. a) Célula eletroquímica utilizada nas análises por espectroscopia Mössbauer *in-situ*, constituída por 3 eletrodos (WE – eletrodo de trabalho, CE – contra-eletrodo, RE – referência), devidamente identificados (b) Ilustração da estrutura em plexiglass construída para a montagem de célula eletroquímica. Uma tampa existente na estrutura permite a inserção dos eletrodos e fixação de um saco plástico de polietileno (70 mm x100 mm), (c) Esquema da montagem da célula eletroquímica inserida no espectrômetro de Mössbauer.

Fonte: Retirado de BOLDT, (2015)

4.2.2.3.2. Análises por Espectroscopia Mossbauer (EM) *in-situ* aplicada ao composto de CuHCF

A técnica de Espectroscopia Mossbauer *in-situ* foi realizada para obtenção de informações relevantes sobre estados eletrônicos e ambiente químico no qual o núcleo do elemento Fe se encontra.

Inicialmente, a célula foi submetida a alguns ciclos consecutivos de carga/descarga em taxa 5 C, na faixa de potencial de 0,0 V a 1,0 V. Em seguida, para aquisição do primeiro espectro foi aplicada a técnica de cronoamperometria mantendo uma aplicação constante do potencial

de 1,0 V por 48 horas, com o intuito de atingir um equilíbrio dos processos de transferência redox e coletar um espectro Mössbauer com contagens adequadas nesta condição de eletrodo completamente oxidado (carregado). Ainda usando cronoamperometria um potencial de 0,5 V foi aplicado por 48 horas para aquisição de um espectro em condição de descarga parcial (parcialmente reduzido). Um outro espectro foi coletado em 0,1 V no estado completamente descarregado (reduzido) por 48 horas, seguido de um espectro final no estado completamente carregado (oxidado) em 1,0 V após a realização de 100 ciclos consecutivos de carga/descarga em taxa 20 C. Este último, de maneira a verificar a reversibilidade na atividade redox do sistema.

Um diagrama do registro dos espectros obtidos no estudo realizado é mostrado na Figura 56, onde estão indicadas as regiões onde foram feitas as aquisições dos espectros nos potenciais pré-definidos com as respectivas atribuições das espécies e estados eletrônicos identificados. O APÊNDICE VI apresenta a tabela de valores dos parâmetros obtidos a partir das interações hiperfinas resultantes dessa análise.

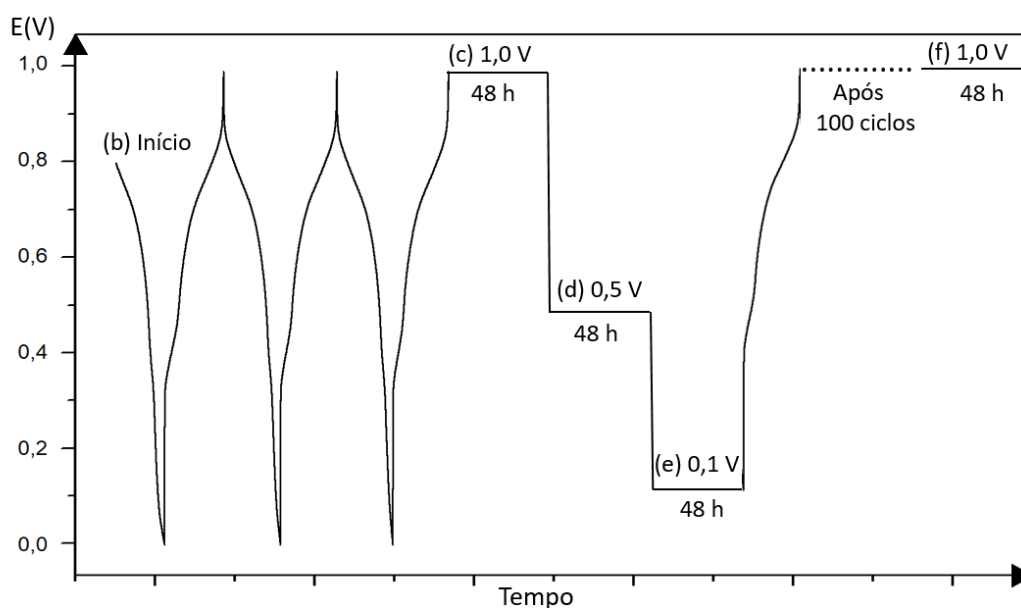


Figura 56. Curvas galvanostáticas de carga/descarga com estados estacionários de potencial e curvas de cronoamperometria, registradas no estudo por espectroscopia Mössbauer *in-situ*. O processo foi realizado no eletrólito de H_2SO_4 4 mol L^{-1} . As regiões indicadas por b, c, d, e, f, correspondem aos espectros obtidos para os eletrodos de CuHCF, associados aos respectivos potenciais estabelecidos e o período de coleta dos espectros.

A partir da Figura 57 e do APÊNDICE VI, podem ser observadas mudanças relevantes nos espectros. Inicialmente, tanto o material CuHCF sintetizado (a), quanto o eletrodo não ciclado mostrado em (b), apresentam um único estado eletrônico de Fe^{2+} (LS/baixo-spin), representado pela linha azul no espectro. Esta condição é consistente com resultados apresentados anteriormente de espectroscopia no infravermelho já reportados para o PB, que apresenta em sua estrutura estados Fe^{2+} (LS) nos sítios associados a ligantes de campo forte (ou seja $\text{Fe}(-\text{C}\equiv\text{N}-)_6$).^{62; 136; 137}. Após alguns ciclos de carga/descarga o espectro no estado completamente carregado (oxidado) indicado por (c) mostra a presença predominante do Fe^{3+} no estado alto-spin (HS) juntamente com uma pequena quantidade do Fe^{2+} (LS), respectivamente de 91% e 9%. Após redução do material para um estado parcialmente descarregado em 0,5V o espectro (d) mostra que o material foi quase que completamente reduzido para o estado Fe^{2+} (LS), restando pequena quantidade do Fe^{3+} (HS), respectivamente 92% e 8%. O estado completamente descarregado em 0,1V mostrado como espectro (e) indica unicamente a presença do estado Fe^{2+} (LS), assim como inicialmente observado nos espectros associados ao eletrodo não ciclado, bem como no composto CuHCF.^{62; 137} Finalmente, após a realização de 100 ciclos consecutivos de carga/descarga o espectro (f) do eletrodo no estado carregado indica a presença predominante do Fe^{3+} (HS) com pequena quantidade do Fe^{2+} (LS), sendo de 89% e 11% respectivamente. Estes resultados estão assim em bom acordo com o comportamento esperado para este material, indicando que o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é o principal responsável pela atividade eletroquímica do sistema, mas indicando que a carga obtida em potenciais abaixo de 0,5V podem estar associados a outro sítio redox, diferente do par de Fe. Isso sugere um possível papel dos íons de Cu na transferência redox através do par $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$.

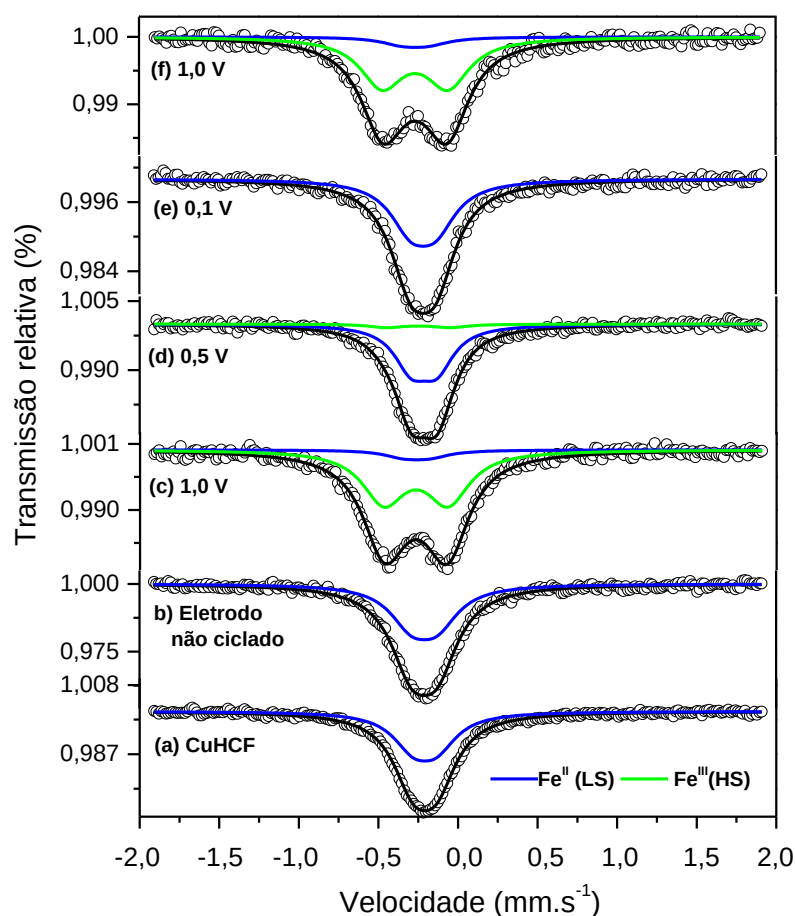


Figura 57. Espectros Mössbauer coletados nos experimentos *in-situ* conduzidos com a amostra CuHCF, sendo (a) material de CuHCF pulverizado, (b) eletrodo não ciclado, (c) espectro coletado no estado completamente oxidado (1,0 V), (d) espectro no estado parcialmente reduzido (0,5 V) e (e) espectro no estado completamente reduzido (0,1 V) e (f) eletrodo após 100 ciclos em estado oxidado (1,0 V). HS se refere a estados alto-spin e LS a estados baixo-spin.

4.2.2.4. Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) *ex-situ* aplicada ao composto de CuHCF

De forma a complementar os resultados obtidos por Espectroscopia Mössbauer, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) em eletrodos submetidos a diferentes estados de carga de maneira a explorar os estados eletrônicos do cobre na amostra. Essa abordagem foi utilizada devido a extrema dificuldade de realizar experimentos

in-situ por XPS. A abordagem por estudos *ex-situ* facilita enormemente este tipo de estudo. A preparação dos eletrodos de CuHCF em diferentes estados de carga foi realizada a partir de ciclos iniciais de carga/descarga, seguido de uma aplicação de potencial constante, por cronoamperometria. Sendo o eletrodo em estado oxidado obtido através da aplicação de um potencial de 1,0 V por 1 hora, e o eletrodo em estado reduzido obtido com um potencial de 0,1 V por 1 hora. Os resultados obtidos para os eletrodos em 1,0 e 0,1 V estão apresentados, respectivamente, na Figura 58 (a) e (b).

Desse modo, pode-se dizer que após o material ser submetido a diversos ciclos de carga/descarga e mantido no estado oxidado em 1,0V, percebe-se a presença de ambos os estados eletrônicos do cobre. A espécie predominante em maior quantidade é de fato o Cu^{2+} que pode ser identificado pelos picos de maior intensidade em 955,3 eV e 935,3 eV, atribuídos respectivamente aos níveis eletrônicos $\text{Cu}^{2+} 2p_{1/2}$ e $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$. Além destes picos o Cu^{2+} é observado através de dois picos satélite em 943,7 e 962,9 eV. Apesar do eletrodo se encontrar em um estado oxidado, os ciclos iniciais de carga/descarga levaram a formação de espécies de Cu^+ que pode ser claramente identificada através dos picos em 952,6 eV e 932,7 eV, referentes aos níveis $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$ e $\text{Cu}^+ 2p_{3/2}$, respectivamente. Picos satélites do Cu^+ são também observados em 938,0 e 957,9 eV.^{116; 138} Já a análise do eletrodo reduzido em um potencial de 0,1V indica claramente um aumento na concentração do Cu^+ . Isso está evidente através do aumento significativo na intensidade dos picos referentes aos níveis $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$ e $\text{Cu}^+ 2p_{3/2}$ com picos em 952,6 eV e 932,7 eV, respectivamente. Tais resultados podem ser corroborados por dados reportados por Zhang et al. (2021), para compostos de CuHCF com inserção de íons amônio (NH_4^+) em sua estrutura cristalina.¹¹⁶

Estes resultados indicam que o cobre não está integralmente envolvido na atividade redox do material, sendo apenas parcialmente oxidado/reduzido durante os ciclos de carga/descarga. Ambas as espécies Cu^{2+} e Cu^+ coexistem na estrutura do material, variando sua concentração em função de eventos redox ocorridos em potencial abaixo de 0,5 V. Estes estudos complementam as análises realizadas por espectroscopia Mössbauer, que indicou que os íons de ferro estão integralmente envolvidos na atividade redox, sendo responsáveis por grande parte da capacidade de energia envolvida através do par $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})/\text{Fe}^{2+}(\text{LS})$. Parte da capacidade de carga/descarga deste material envolve também o par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

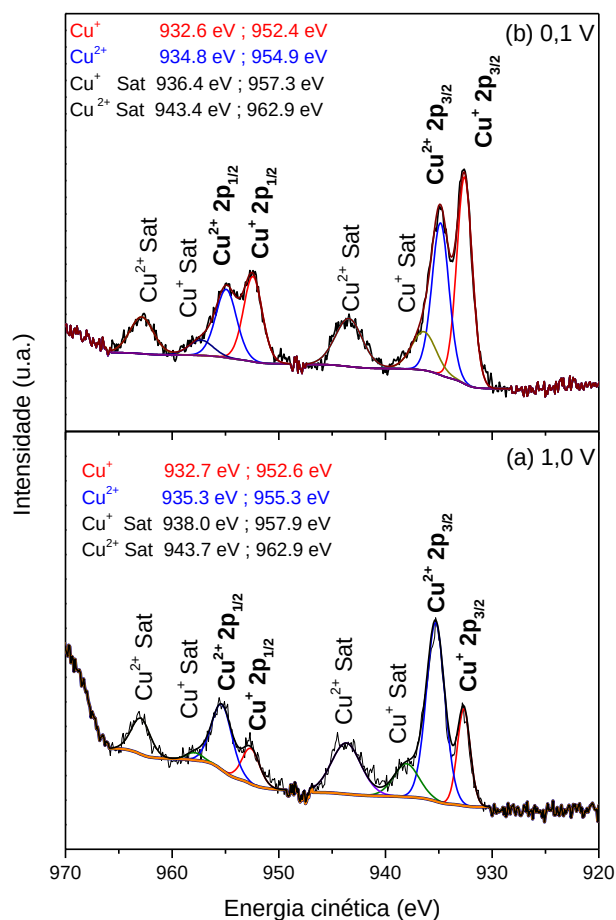


Figura 58. Espectros obtidos por XPS para a espécie de cobre em eletrodos de CuHCF em (a) estado oxidado (1,0 V) e em (b) estado reduzido (0,1 V).

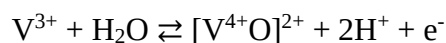
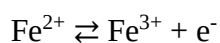
4.2.3. Compostos de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150

4.2.3.1. Voltametria Cíclica (VC) aplicada aos compostos de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150

De forma análoga aos estudos realizados para os materiais CuHCF, também foi utilizada a técnica de VC para análise dos materiais de VOHCF. Esses estudos foram realizados em H₂SO₄ 6 mol L⁻¹, eletrólito que apresentou melhor resposta eletroquímica quanto aos resultados obtidos de CGPL. A faixa de potencial trabalhada foi de 0,0 a 1,3 V, com velocidades de varredura variando entre 0,4 e 1,0 mV s⁻¹. A Figura 59 mostra picos de oxidação/redução localizados próximos de 0,6, 0,9 e 1,1 V. De acordo com Shaojun e Fengbin (1986)¹³⁹ estes picos podem ser associados, respectivamente, aos seguintes eventos de oxi-redução:



Equação 21



Com o aumento da velocidade de 0,4 para 1,0 $mV\ s^{-1}$ houve um aumento significativo na corrente associada aos picos, indicando um aumento na carga envolvida nestes processos.

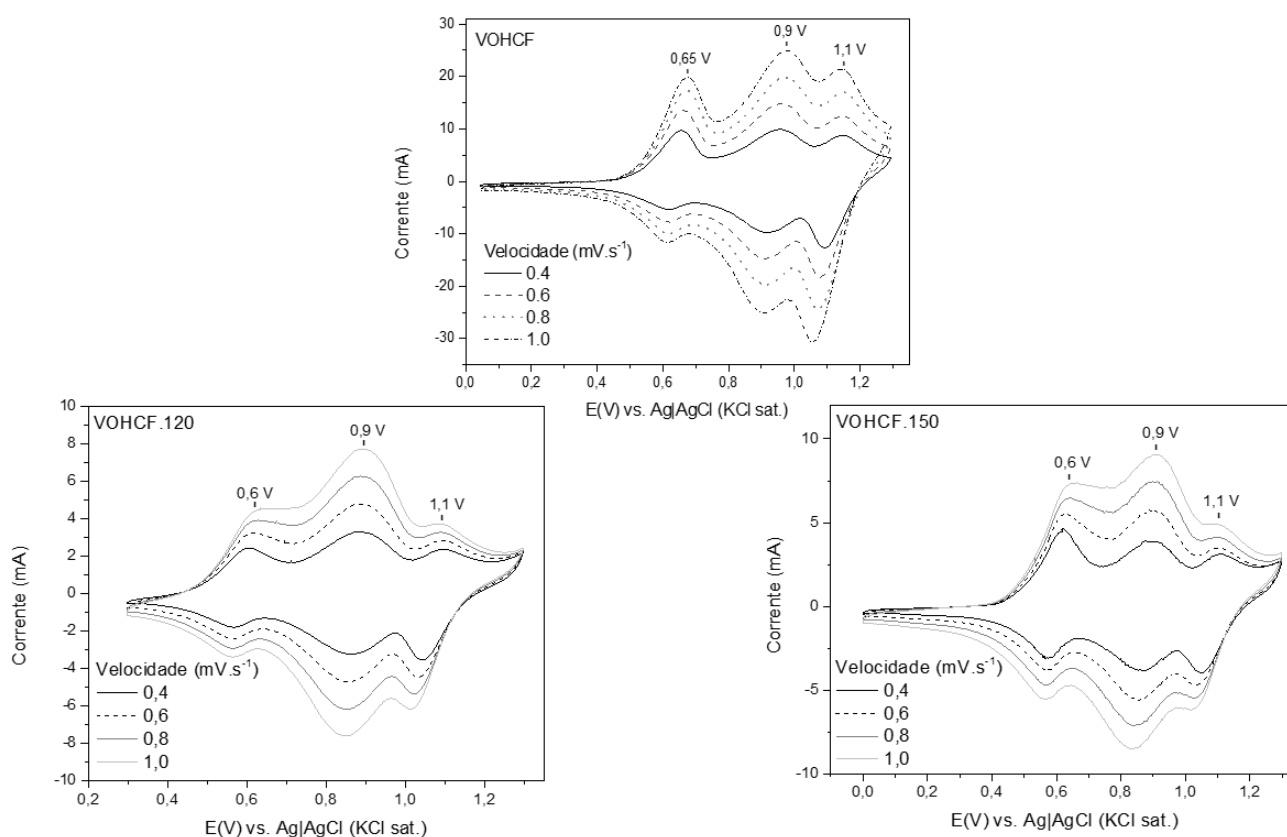


Figura 59. Voltamogramas para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução de 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 para velocidades de varredura entre 0,4 e 1 $mV\ s^{-1}$.

4.2.3.2. Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada aos compostos de VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150

Para a avaliação do desempenho energético dos materiais foi utilizada a técnica CGPL. As análises de carga e descarga foram realizadas em H_2SO_4 em concentrações de 5 e 6 $mol\ L^{-1}$,

para inserção de prótons no material ativo e em faixa de potencial de 0,0 a 1,25 V, apresentadas nos gráficos a seguir.

A Figura 60 (a) apresenta os resultados para o primeiro ciclo de carga e descarga, a uma taxa 0,5 C em concentrações de 5 e 6 mol L⁻¹ para o material VOHCF. A escolha dessas concentrações deve-se a maior estabilidade do material nestas condições. Em concentrações mais baixas observa-se uma degradação do material ativo presente no eletrodo. O formato das curvas é similar para as soluções em diferentes concentrações. Porém, a solução de 5 mol L⁻¹ apresentou capacidade específica máxima em torno de 80 mAh g⁻¹, enquanto em 6 mol L⁻¹ foi obtida uma capacidade específica em torno de 120 mAh g⁻¹. Devido a este fato, os testes eletroquímicos posteriores foram realizados nessa concentração de 6 mol L⁻¹ de modo a obter maiores capacidades de energia. Nesse eletrólito, patamares mais bem definidos são formados entre 0,5 e 0,7 V durante o processo de carga e de 0,5 e 1,1 V durante o processo de descarga.

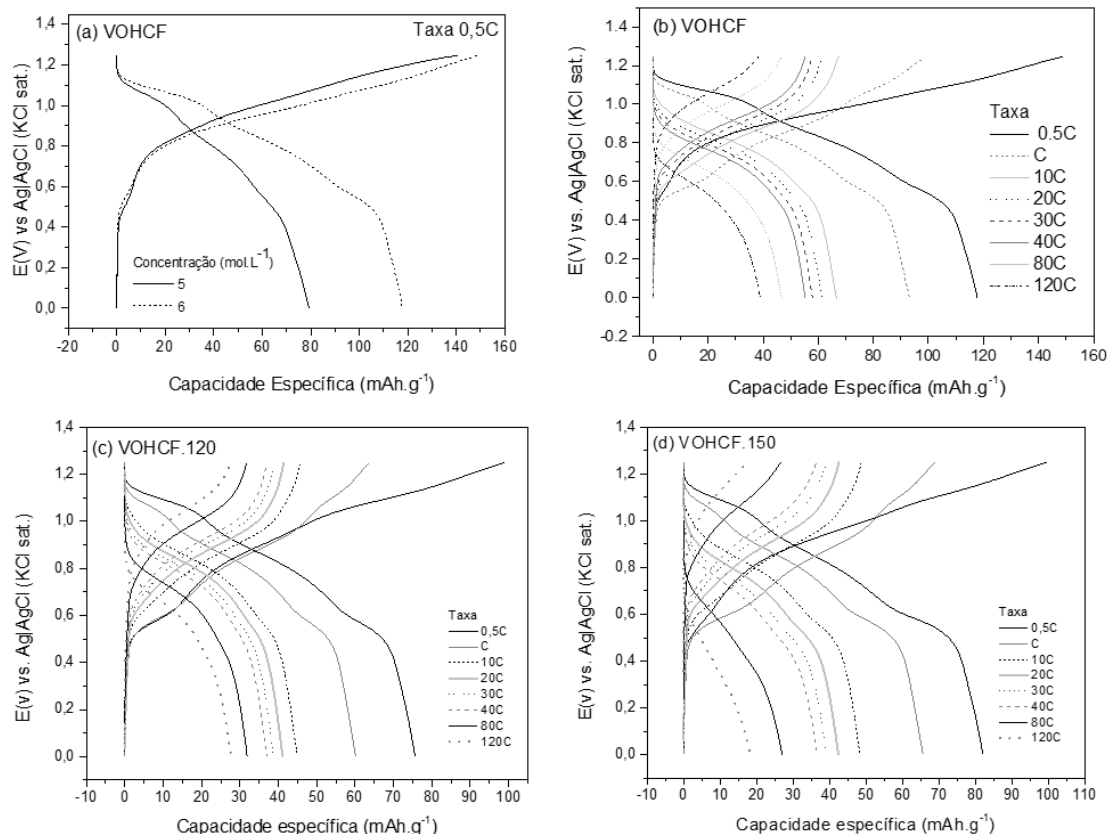


Figura 60. (a) Curvas CGPL obtidas para o VOHCF em soluções de 5 e 6 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para o VOHCF e em soluções de 6 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em taxas variadas para o (b) VOHCF, (c) VOHCF.120 e (d) VOHCF.150.

A Figura 60 (b) mostra os resultados obtidos para CGPL para o material VOHCF em diversas taxas de 0,5 a 120 C. Como usualmente observado, à medida que a taxa C vai aumentando a capacidade específica se reduz, variando em torno de 120 a 40 mAh g⁻¹ no processo de descarga. Um fato relevante é que, assim como se observou para os materiais de CuHCF, nesse estudo foi possível utilizar taxas tão altas quanto 120 C, com perda de capacidade de 65%. Resultado esse de enorme relevância e que demonstra possibilidade de aplicação em dispositivos de alto desempenho com alta densidade de potência.

Analogamente a análise dos resultados do VOHCF, para os materiais de VOHCF.120 e VOHCF.150 – como mostrado na Figura 60 (c) e Figura 60 (d) - houve também uma redução da capacidade específica durante o processo de descarga conforme a taxa C foi aumentando,

havendo uma variação de 76 para 29 mAh g⁻¹ e 82 para 19 mAh g⁻¹, para o VOHCF.120 e VOHCF.150, respectivamente. E assim como os resultados obtidos para o VOHCF, o material VOHCF.120 até uma taxa de 120 C retém em torno de 38% de capacidade e o VOHCF.150 em torno de 23%. Ao comparar as curvas de CGPL em taxa 0,5 C para os materiais estudados, pode-se dizer que o que apresentou maior valor de capacidade específica foi o VOHCF, com valor próximo de 120 mAh g⁻¹, com perda de capacidade próxima de 33%, para o processo de descarga. Sendo este um resultado bastante relevante ao considerar 120 C uma elevada taxa.

As curvas de capacidade diferencial obtidas a partir do primeiro ciclo das CGPL's em taxa 0,1 C são mostradas na Figura 61, na qual se observa 3 processos redox próximos de 0,55, 0,9 e 1,1 V para todos os materiais. Ao comparar as três curvas pode-se perceber que houve um deslocamento suave nos valores de potencial onde encontram-se os picos redox, ocorrendo um aumento dos potenciais do VOHCF para o VOHCF.150 e uma redução de potencial do VOHCF para VOHCF.120. Como já comentado anteriormente, essas atribuições aos picos são tarefas complexas, ao considerar que as espécies iônicas, em especial o par Fe²⁺/Fe³⁺, apresentam alteração de potencial dependendo do ambiente químico ou estado eletrônico no qual se encontram. Contudo, com base em dados reportados na literatura, possivelmente o primeiro pico redox - região I - pode ser atribuído a um evento envolvendo o V⁴⁺/V⁵⁺, uma vez que os eventos próximos de 1,0 V - regiões II e III são normalmente associados ao par redox do Fe²⁺/Fe³⁺ em diferentes estados eletrônicos ou ambiente químico.¹³⁹

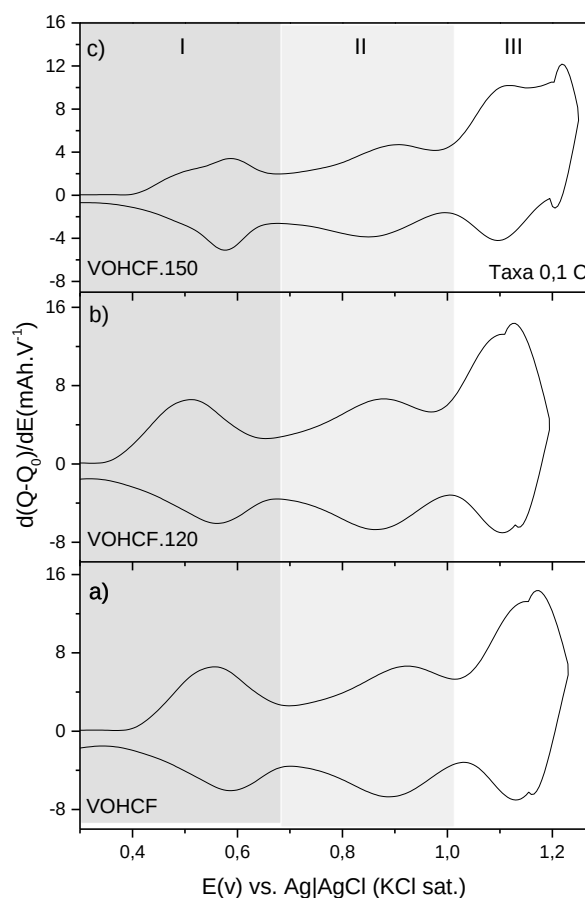


Figura 61. Curvas de capacidade diferencial calculadas para o terceiro ciclo de carga e descarga obtidas para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução 6 mol L^{-1} em taxa $0,1 \text{ C}$

A Figura 62 apresenta a retenção de capacidade em variadas taxas para os eventos de carga e descarga; onde foram realizados 4 ciclos para cada taxa. Para cada uma das taxas empregadas de 1 a 120 C , não houve perda significativa de capacidade ao longo dos 4 ciclos realizados. E de $0,5$ a 120 C houve uma retenção de capacidade próxima de 23% para o VOHCF, de 30% para o VOHCF.120 e de 17% para o VOHCF.150. Sendo assim, pode-se dizer que o CuHCF.120 foi o material que obteve o melhor desempenho eletroquímico em elevadas taxas. Contudo, sua capacidade específica é inferior ao do VOHCF.

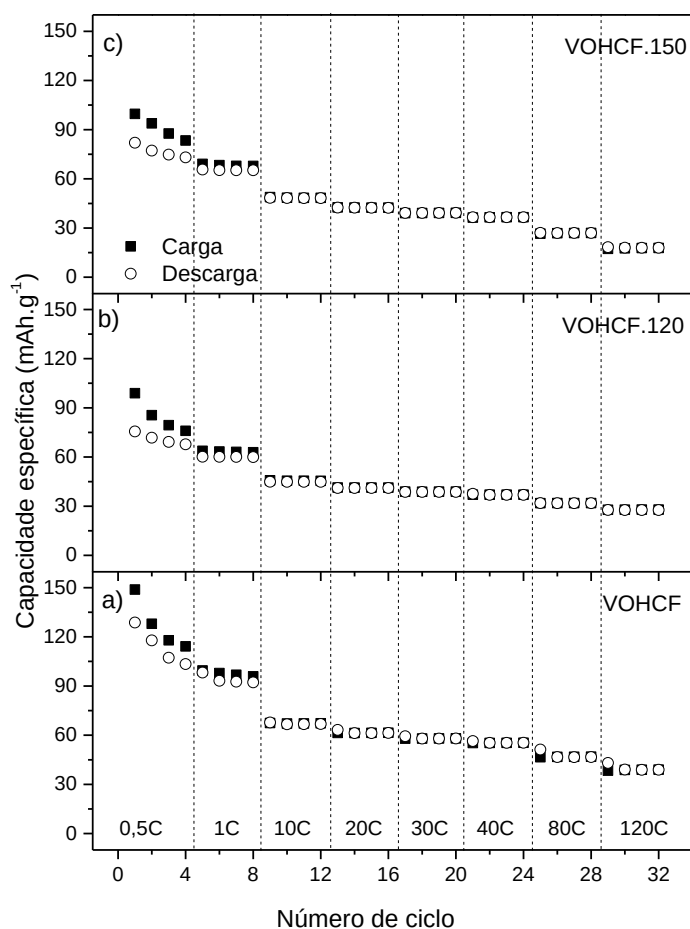


Figura 62. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução de 6 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em taxas variadas

O gráfico mostrado na Figura 63 apresenta os dados de capacidade média de descarga. Essa informação deixa claro que o material VOHCF apresentou o melhor desempenho entre os compostos estudados, com uma redução de capacidade média de descarga variando de 95 a 45 mAh g⁻¹. O CuHCF.120 apresentou uma redução de capacidades de 70 para 27 mAh g⁻¹ e o VOHCF.150 variando de 76 a 19 mAh g⁻¹.

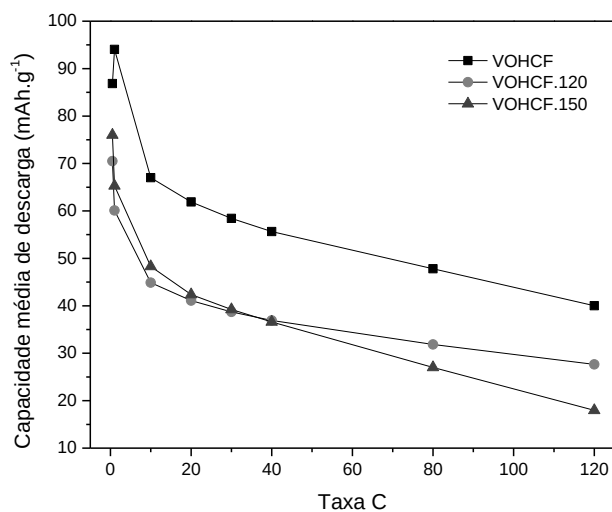


Figura 63. Valores das capacidades médias de descarga para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução de 6 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em variadas taxas

A Figura 64 mostra os gráficos da variação da eficiência coulômbica durante 100 ciclos de carga/descarga em uma taxa de 20C. Obteve-se um resultado bastante relevante para todos esses materiais, entre 99 e 100%. Enquanto a retenção de capacidade específica foi elevada para todos os materiais, sendo próxima de 94, 73 e 88%, respectivamente, para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150.

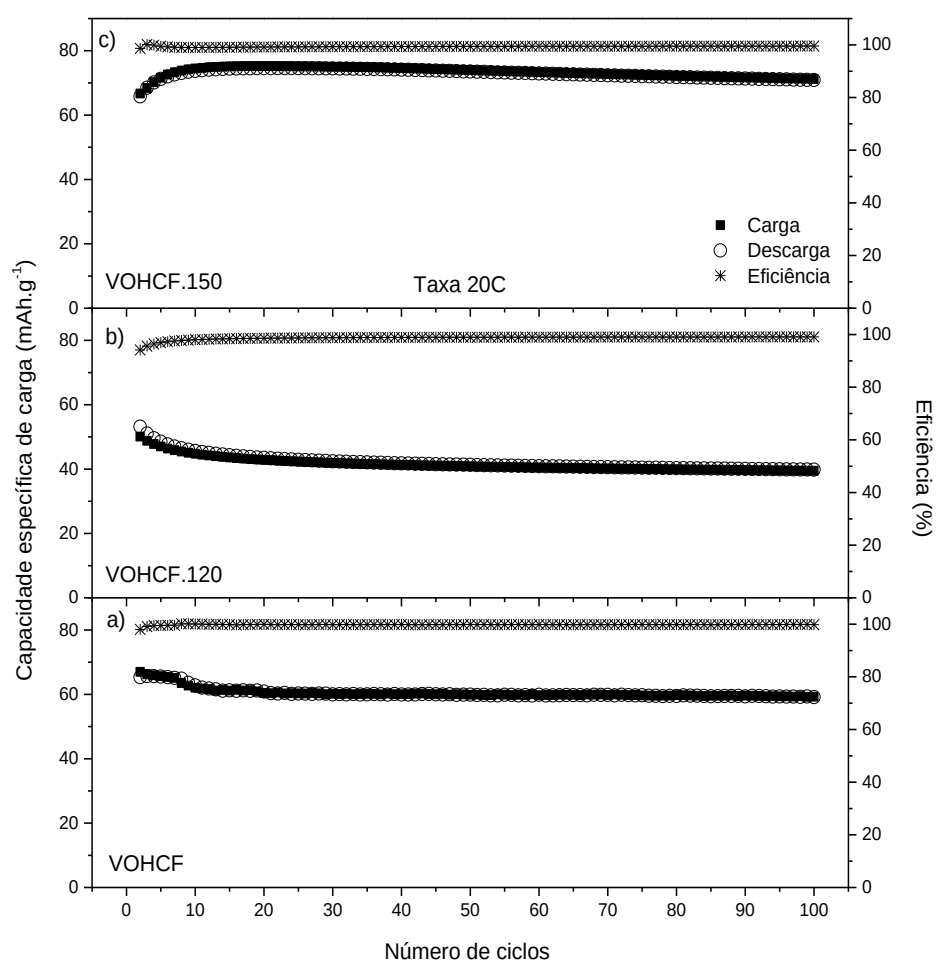


Figura 64. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o VOHCF, VOHCF.120 e VOHCF.150 em solução de 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxa de 20 C durante 100 ciclos.

Como o material de VOHCF foi o que apresentou no geral os melhores resultados eletroquímicos, foram realizados estudos mais aprofundados para melhor esclarecimento de suas propriedades físico-químicas e eletroquímicas.

4.2.4. Compostos de VOHCF

4.2.4.1. Difração de Raios X *ex-situ* após Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada ao composto de VOHCF

Analogamente aos estudos realizados com o material de CuHCF, foram realizados estudos por Difração de Raios X *ex-situ* em eletrodos de VOHCF para uma melhor compreensão das modificações estruturais ocorridas durante as ciclagens galvanostáticas. Os resultados de DRX obtidos são apresentados na Figura 65, onde em (a) está o difratograma do material VOHCF e em (b) do eletrodo inicial, não submetido a ciclagem. Percebe-se o mesmo padrão de difração indexado na estrutura cúbica Fm-3m típica dos compostos análogos de azul da prússia. Há um aumento no sinal de fundo (background) devido aos demais componentes do eletrodo (polímero, carbono amorfo e tecido de carbono) além do pico característico do grafite, indicado por um círculo. O eletrodo foi submetido a uma reação de carga (oxidação com extração de íons) e o padrão obtido é mostrado em (c). Observa-se alterações mínimas no difratograma, que é muito semelhante ao material de partida VOHCF, indicando que nessa condição o sistema se comporta como uma solução sólida. Na etapa seguinte o eletrodo foi submetido a descarga, redução com inserção iônica, e o difratograma em (d) mostra uma drástica alteração estrutural. Os picos principais da fase cúbica, (200) e (220), podem ser fracamente observados, predominando um conjunto de picos intensos e estreitos. Este fato é uma forte evidência de transição de fase durante o processo de inserção iônica, com alterações na própria morfologia do material. A observação de picos intensos e estreitos (identificados por asteriscos) revela a formação e crescimento de uma nova fase mais cristalina e com cristalitos de maior dimensão. Infelizmente não foi possível identificar essa fase, o que deve exigir estudos adicionais para confirmar esse efeito e que permitam obter um difratograma de melhor qualidade para identificação e determinação dessa nova fase. Após a realização de 500 ciclos consecutivos de carga/descarga o eletrodo foi mantido no estado carregado e o difratograma obtido, mostrado em (e) revela a presença predominante da fase cúbica original, mas com certa desordem estrutural devido provavelmente a fadiga resultante de tantas etapas consecutivas de inserção/desinserção iônica nas nanopartículas do material ativo. Outro eletrodo foi também submetido a 500 ciclos consecutivos de carga/descarga e o eletrodo foi mantido no estado

descarregado. O difratograma deste eletrodo, mostrado em (f), evidencia novamente a formação da nova fase observada em (d). De modo semelhante, picos intensos e estreitos marcados com asteriscos são evidentes, mas sobrepostos a fase cúbica original do composto análogo ao azul da prússia, onde se destacam os picos (200), (220) e (400).

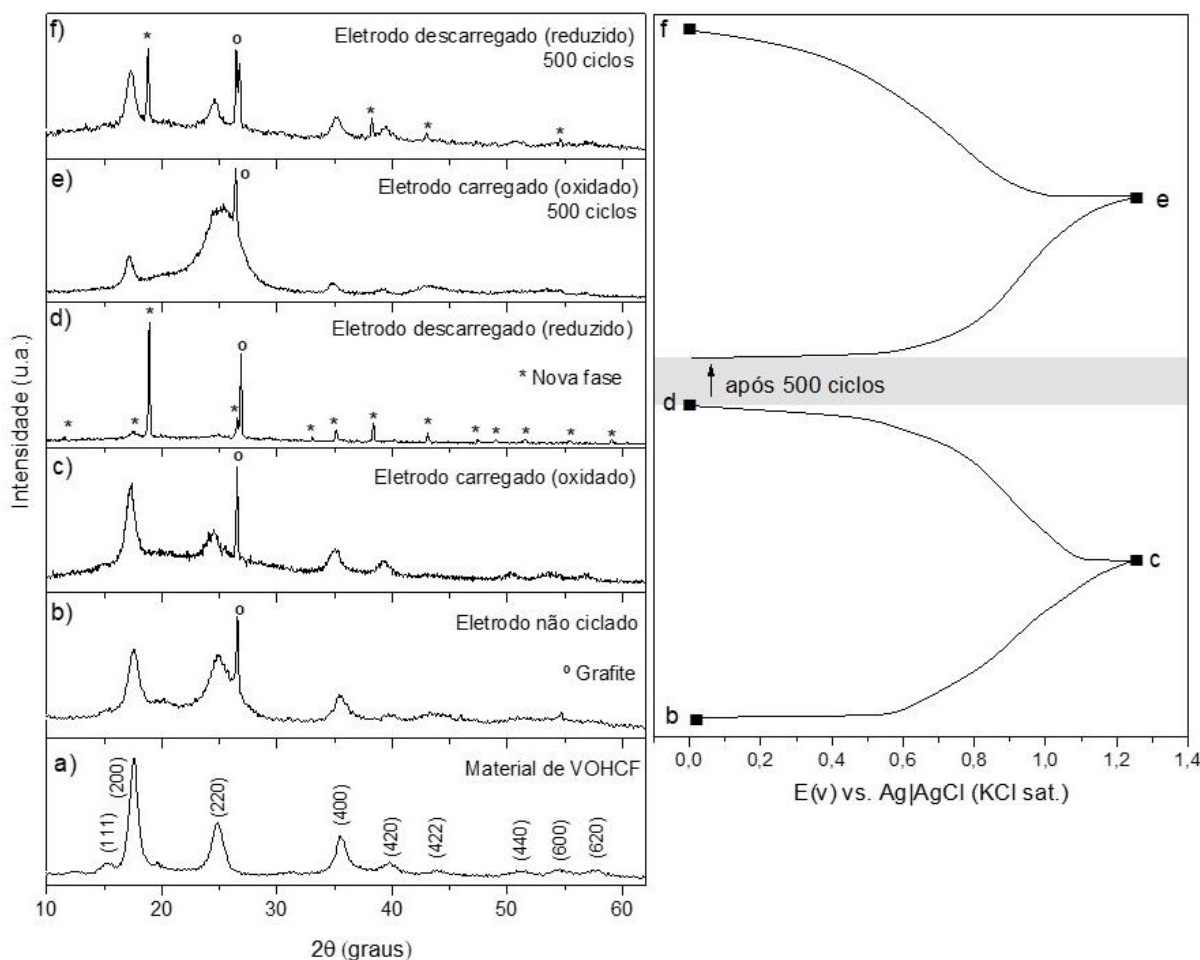


Figura 65. DRX obtido para o material de VOHCF e eletrodos antes e após a realização de ciclos de CGPL associados às suas respectivas curvas de CGPL

IV.2.4.2. Resultados obtidos por Titulação Galvanostática Intermitente (GITT) para o material de VOHCF

4.2.4.2.1. GITT - materiais de VOHCF em eletrólito de H_2SO_4 6 mol L^{-1} com controle de temperatura

Um estudo cinético complementar ao de VC foi realizado por meio da técnica de GITT com o material de VOHCF, de modo análogo ao realizado para o material de CuHCF.

Essa técnica foi utilizada sob as seguintes condições: faixa de potencial de 0,0 a 1,25 V, com aplicação de pulsos de corrente de 1,5 mA em um período (t_{pulso}) de 180 segundos para o eletrólito de 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 . O tempo de relaxação (t_{relax}) foi de 3 horas. A elaboração dos experimentos também foi similar a realizada para o material de CuHCF, sendo a estimativa do t_{pulso} ideal determinada por meio das massas de material ativo dos eletrodos de trabalho utilizados. Com o intuito de que o sistema entrasse em um regime de estabilidade, foram realizados 3 ciclos consecutivos de carga/descarga antes da realização da GITT. De modo que, ao final dos ciclos, o sistema fosse mantido em um estado em que o material permanece sem íons inseridos em sua estrutura - estado carregado. Em seguida, a célula eletroquímica foi conectada em um banho termostato para circulação de água e estabilização na temperatura desejada. As quatro temperaturas utilizadas foram de 18, 22, 26 e 30°C.

As curvas de titulação obtida para os materiais VOHCF em H_2SO_4 em temperaturas variadas são mostradas na Figura 66. Nessas curvas, a região inferior representa os períodos de polarização, onde ocorre uma queda de potencial, seguida do período de relaxação onde há uma elevação e estabilização do potencial em circuito aberto, sem aplicação de corrente.^{100; 120}

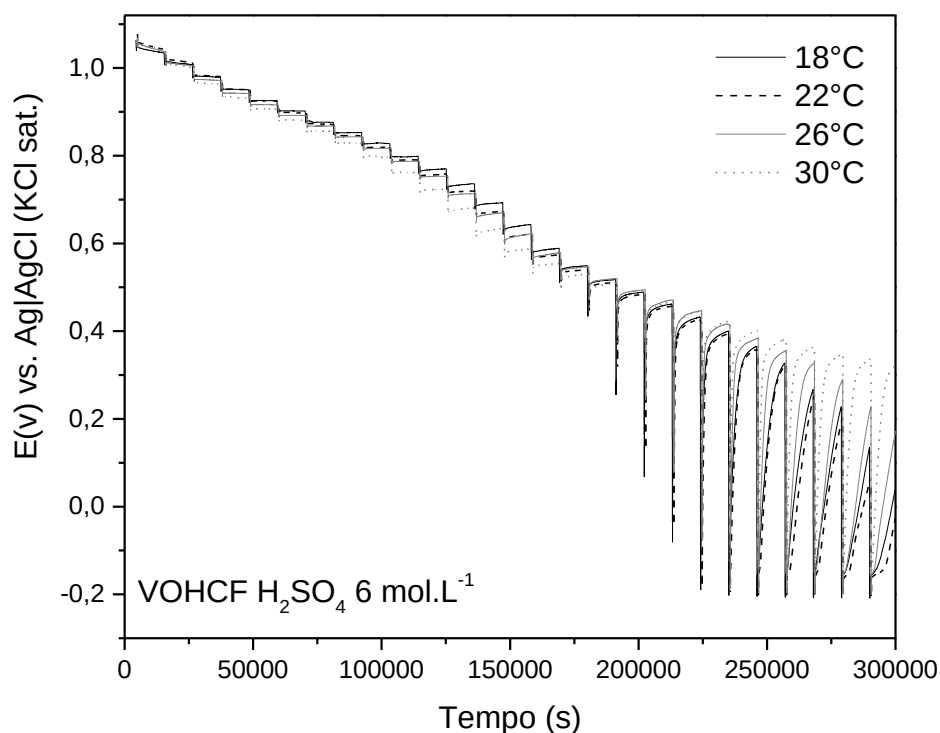


Figura 66. Curva de GITT obtida pela inserção de H^+ no eletrodo de VOHCF em solução 6 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Com o intuito de se determinar parâmetros difusionais para o VOHCF, e construir as curvas de potencial termodinâmico, as curvas de GITT foram expressas em função da quantidade de íons inseridos na estrutura do material (x). Os valores desse parâmetro x foram obtidos a partir da Equação 8. Enquanto os parâmetros difusionais, como o coeficiente de difusão química ($\tilde{D}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), coeficiente de autodifusão ($D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e o fator termodinâmico de intensificação, ($\phi/\text{adimensional}$); foram calculados a partir de métodos descritos por Weppner e Huggins^{100; 101}, sendo obtidos para as diferentes temperaturas analisadas.

A partir dos gráficos mostrados na Figura 67 foi possível perceber que as curvas referentes a cada parâmetro possuem um perfil bastante similar para as diversas temperaturas. E quanto ao potencial termodinâmico, na Figura 67 (a) de 1,1 a 0,1 V as curvas apresentam-se de forma monotônica decrescente, sem indício de mudanças relevantes frente ao processo de inserção iônica.

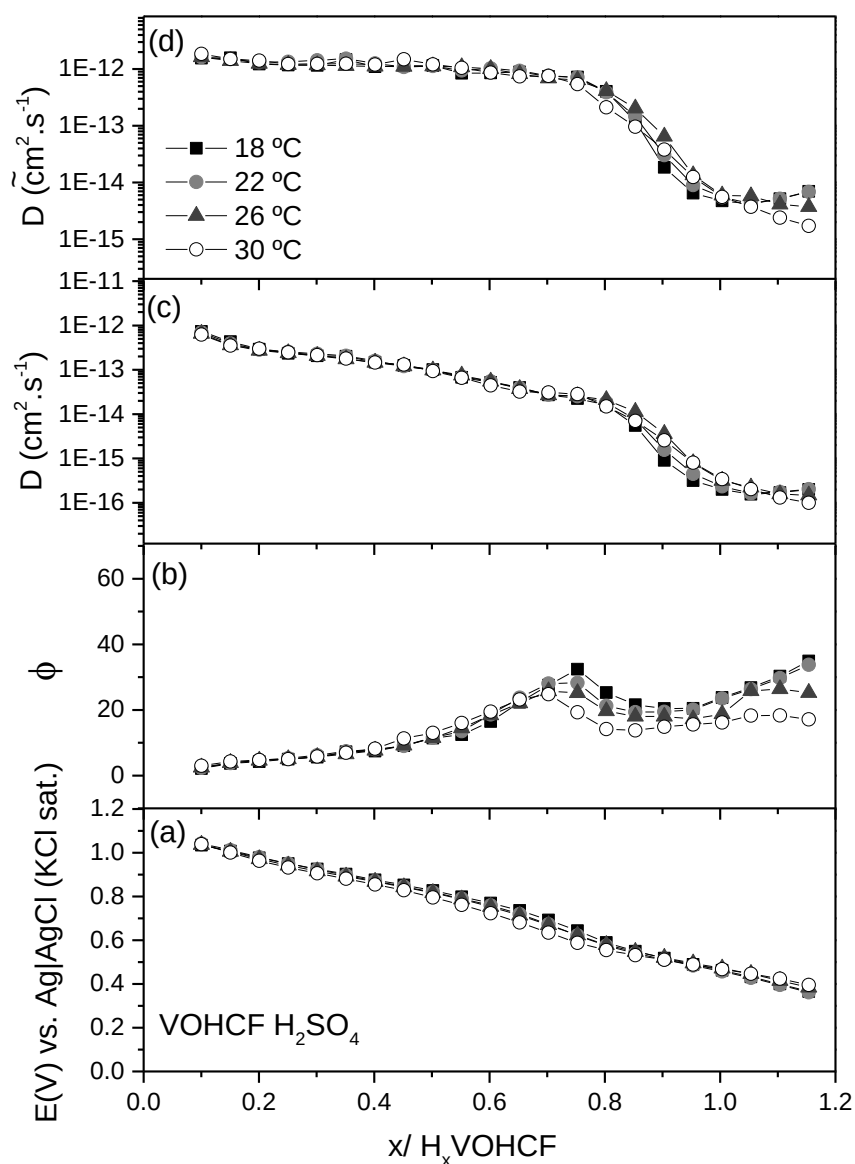


Figura 67. (a) Coeficiente de difusão química ($\tilde{D}$), (b) Coeficiente de autodifusão, (c) Fator termodinâmico (Φ) e (d) Curva de potencial termodinâmico, para o processo de inserção de íons H^+ no eletrodo de VOHCF, em solução de H_2SO_4 6 mol L^{-1} .

Quanto a determinação do coeficiente de difusão química ($\tilde{D}$), foi realizada a conforme cálculos realizados no estudo de Weppner e Huggins (1977)^{99; 121}. E para o cálculo de V_M e S foram utilizados os dados obtidos por análise de BET e picnometria de hélio, para medida da

densidade do material. Sendo os valores de densidade e área superficial obtidos para o material de VOHCF, respectivamente, iguais a $2,26 \text{ g cm}^{-3}$ e $29,7 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

A Figura 67 (d) apresenta as curvas de coeficiente de difusão químico versus o número de íons inseridos na estrutura, x . No início da inserção de prótons no material de VOHCF a curva apresenta um suave decréscimo, mas a partir de $x \sim 0,75$ observa-se que a curva decresce de forma mais proeminente em várias ordens de grandeza. Os valores de $\tilde{D}$ apresentados na faixa de potencial analisada variam em torno de 10^{-15} a $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Pode ser observado nas curvas, de forma preponderante, que ao longo do processo de inserção iônica ocorre uma diminuição nos valores de $\tilde{D}$. Conforme a inserção iônica ocorre na estrutura do material, torna-se mais difícil a difusão dos íons, e tal fato é oriundo do aumento das interações eletrostáticas na rede cristalina do material e da redução da quantidade de sítios disponíveis para os íons se difundirem. Esse comportamento é usual no caso de baterias de inserção iônica.¹²²

Quanto ao parâmetro ϕ , fator termodinâmico, pode ser determinado a partir das equações 14 e 15. Na Figura 67 (b) pode ser observada a relação entre esse parâmetro e o número de íons inseridos no material, sendo os valores apresentados em todas as temperaturas superiores a 1. Isso indica uma intensificação do movimento iônico oriunda da rápida movimentação eletrônica. Entretanto, valores abaixo de 1 indicam uma reduzida mobilidade eletrônica, o que conseqüentemente diminui a movimentação iônica, assim, ocorre um desequilíbrio de cargas na estrutura do material. Como os materiais comumente utilizados em reações de eletroinserção são semicondutores, com mobilidade e concentração eletrônicas adequadas, os valores do fator termodinâmico são usualmente superiores a 1. Na Figura 70 (b) percebe-se que este parâmetro apresenta duas regiões onde ocorre um aumento mais expressivo: em torno de $x = 0,8$ e acima de $x = 1$. O comportamento do fator termodinâmico está fortemente relacionado as propriedades eletrônicas do material, envolvendo um balanço adequado entre os portadores de carga no transporte iônico e eletrônico (Equação 13). Outro fator que influencia o fator termodinâmico é a sua dependência com a variação $\partial E / \partial x$ (Equação 12). Em torno de 0,8 percebe-se uma maior variação do potencial em função dos incrementos em x , o que leva ao aumento observado em ϕ . Já na região acima de $x = 1$, os efeitos nas propriedades eletrônicas do material devem ser a causa principal deste aumento. Como abordado anteriormente, a inserção/extração de íons acima de $x = 1$ envolve atividade redox do vanádio, o que pode alterar

de maneira mais significativa as propriedades eletrônicas do material, incluindo a densidade de portadores de carga.

Outro parâmetro calculado foi o coeficiente de autodifusão (D), que pode ser associado a mobilidade iônica na estrutura química do material, podendo sofrer relevante influência dos parâmetros estruturais do composto. A relação entre o número de íons inseridos no material e os coeficientes de autodifusão, determinado pela Equação 11, são apresentados na Figura 67 (c). O perfil das curvas apresentadas para os coeficientes de difusão e autodifusão se mostram bastante similares, exibindo comportamento decrescente suave até $x \sim 0,75$ e partir disso há um decréscimo mais acentuado. A diminuição dos valores de D em parte majoritária da curva é associada ao aumento da dificuldade de difusão iônica ao longo do processo de inserção iônica.

4.2.4.2.2. GITT - Estudo comparativo do VOHCF em D_2SO_4 e H_2SO_4 6 mol L^{-1}

Um estudo complementar foi desenvolvido com o material de VOHCF, com o intuito de buscar novas evidências que possam contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos de inserção e difusão de prótons nesta classe de materiais, de forma análoga ao estudo realizado para o material de CuHCF. Foram feitas comparações entre os parâmetros difusionais obtidos pela GITT com controle de temperatura do material de VOHCF em solução de H_2SO_4 e D_2SO_4 6 mol L^{-1} . Esses testes foram realizados sob as mesmas condições que os testes realizados com o material de VOHCF em H_2SO_4 em solução 6 mol L^{-1} , exceto pelo fato de ter sido utilizado como eletrólito uma solução de D_2SO_4 6 mol L^{-1} .

As curvas de GITT obtidas para os materiais de VOHCF em 6 mol L^{-1} de D_2SO_4 em variadas temperaturas é apresentada na Figura 68. Pode ser observado que o perfil obtido é muito similar ao obtido em H_2SO_4 , visto que não se espera modificações relevantes no potencial de célula com a utilização do D^+ .

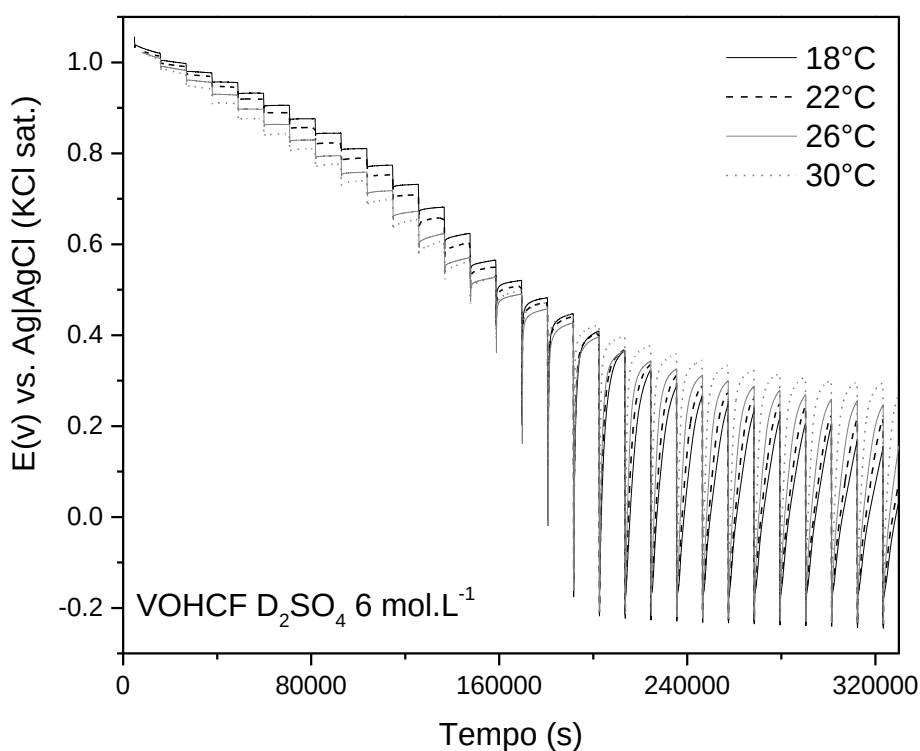


Figura 68. Curva de GITT obtida pela inserção de D^+ no eletrodo de VOHCF em solução 6 mol L^{-1} de D_2SO_4 para as variadas temperaturas.

O gráfico gerado para os parâmetros difusionais do VOHCF em D_2SO_4 nas variadas temperaturas encontra-se em APÊNDICE VII. As curvas obtidas para todas essas temperaturas apresentaram perfil muito similar tanto para o D_2SO_4 quanto para o H_2SO_4 , assim, para uma comparação entre os eletrólitos será apresentado apenas o gráfico de uma dessas temperaturas, sendo os demais disponibilizados em APÊNDICE VIII. Desse modo, as curvas obtidas em temperatura de 26°C , em D_2SO_4 , juntamente com as mesmas curvas obtidas em H_2SO_4 são apresentadas na Figura 69.

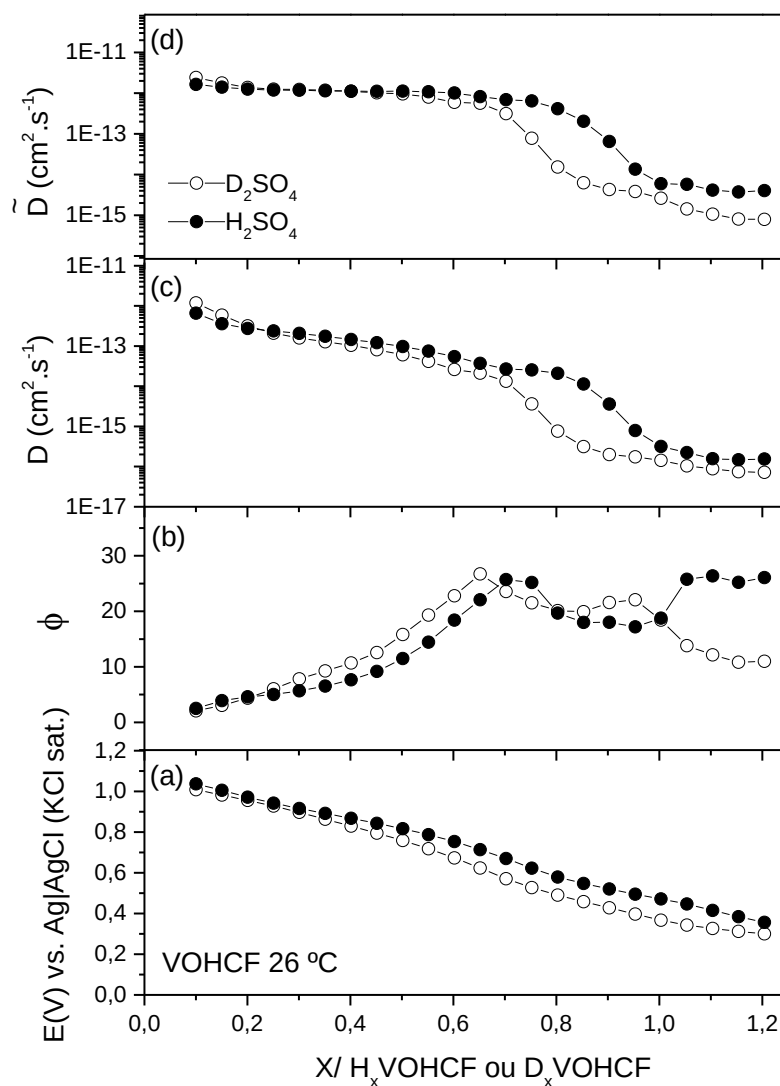


Figura 69. (a) Curva de potencial termodinâmico, (b) Fator termodinâmico (Φ), (c) Coeficiente de autodifusão (D) e (d) Coeficiente de difusão química ($\tilde{D}$), para o processo de inserção de íons H^+ e D^+ no eletrodo de VOHCF, em soluções de, respectivamente, H_2SO_4 e D_2SO_4 6 mol L^{-1} , para a temperatura de 26°C.

Na Figura 69 em (a) é mostrado o potencial termodinâmico em relação a quantidade de íons inseridos na estrutura do material, juntamente com a mesma curva obtida em H_2SO_4 . Pode ser identificada a tamanha similaridade entre elas, principalmente pelo fato de apresentarem a estequiometria de íons inseridos muito próxima e consequentemente, capacidades energéticas de valores muito próximos, dentro da faixa de potencial utilizado. Ambas apresentam uma

queda gradual de potencial, sendo a principal diferença observada a ligeira queda de potencial que se inicia acima de 0,7 V em H_2SO_4 , mas que em D_2SO_4 ocorre acima de 0,6 V. Sabe-se que em processos eletroquímicos no estado sólido o potencial de eletrodo pode ser relacionado a uma contribuição iônica (associada a concentração de íons inseridos no composto), contudo principalmente da contribuição eletrônica, relacionada a posição do nível de Fermi e da estrutura de bandas do material. Este afastamento entre as curvas iniciado a partir de $x \sim 0,4$ até antes de $x \sim 1,2$ indica que a estrutura de bandas nessa situação é ligeiramente diferente, com novos estados eletrônicos ocupados no entorno do nível de Fermi e/ou a ocorrência de uma pequena separação das bandas associadas aos estados eletrônicos dos metais de transição. Frequentemente essa separação ocorre quando as ligações envolvidas passam a apresentar um maior caráter iônico. Tal efeito pode ser esperado, ao considerar que interações de hidrogênio envolvendo D_3O^+ são mais fortes e desse modo podem promover um efeito indutivo mais significativo na estrutura em comparação com o íon H_3O^+ .

A Figura 69 em (c) e (d) mostra a comparação dos valores de difusividade e coeficiente de difusão obtidos, respectivamente, para ambos os eletrólitos. O perfil de ambas as curvas, para os dois parâmetros citados apresenta alta similaridade, onde os valores de D variaram entre 10^{-12} e $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, enquanto os valores de $\tilde{D}$ variaram entre 10^{-12} e $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Todavia, percebe-se na região de x entre 0,8 – 1,0 uma diferença significativa nestes parâmetros. Os coeficientes observados em D_2SO_4 sofrem uma queda significativa antes da diminuição observada em H_2SO_4 . Tal ocorrência possivelmente deve-se a alguma modificação estrutural do material, como exemplo, da quantidade de sítios disponíveis para ocupação e da interação dos íons com a estrutura do composto.

A comparação entre os resultados obtidos nesses experimentos permite uma avaliação de aspectos relevantes acerca dos mecanismos de transporte dos íons neste material. O processo de difusão de prótons, em solução ou em sólidos, pode ocorrer por dois diferentes mecanismos, o de Grotthuss e o Veicular. Como já abordado anteriormente a análise deste efeito a partir dos valores de coeficientes de difusão pode ser considerada inadequada nesse caso. Como se demonstrou, a razão entre os coeficientes de autodifusão atinge valores de aproximadamente 1,6 quando o mecanismo de transporte de prótons ocorre via Grotthuss; não sendo observadas alterações quando o mecanismo atuante é o veicular.¹³⁰ No entanto, as variações nos coeficientes de difusão para os dois sistemas (H_2SO_4 e D_2SO_4) apresentam em alguns momentos,

variações de ordens de grandeza, o que torna essa análise inadequada. Como realizado anteriormente para o CuHCF, um estudo cinético avaliando-se os coeficientes em diferentes temperaturas se mostra uma abordagem mais confiável.

Com base nessas análises de variação de temperatura em ambos eletrólitos e com o uso da Equação 19 aplicada aos coeficientes de difusão determinados, foi possível determinar a energia de ativação envolvida nesses processos.³¹ Foi realizado o processo matemático de linearização por meio dos valores do logaritmo dos coeficientes de difusão apresentados na Figura 69 e APÊNDICE VIII versus o inverso da temperatura; desse modo foi elaborado o gráfico da Figura 70. A partir das retas obtidas no gráfico da Figura 70 foram determinados os valores de energia de ativação para o material de VOHCF, para $x = 0,1$, em solução de H_2SO_4 e em D_2SO_4 (Tabela 8).

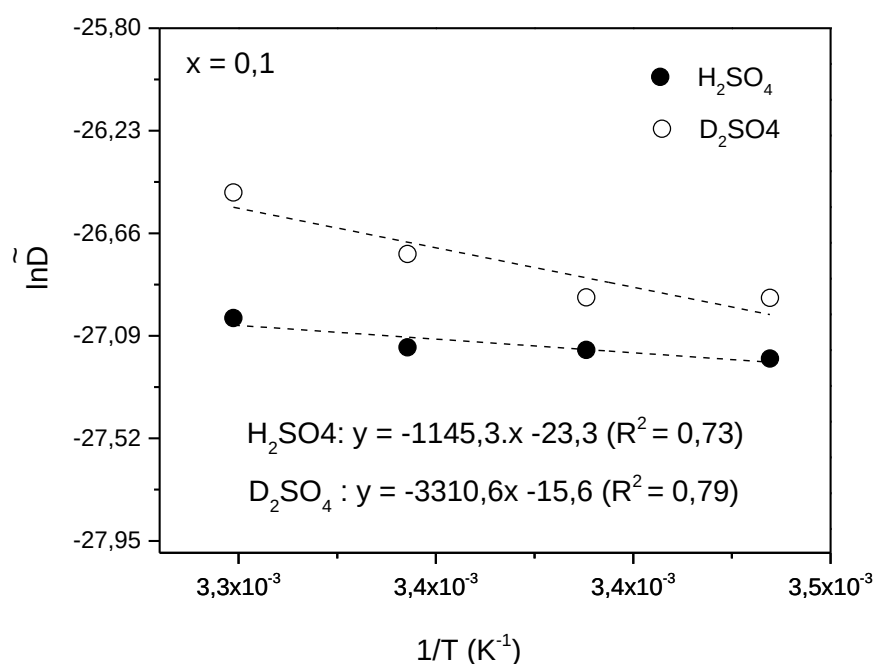


Figura 70. Curva do logaritmo do coeficiente de difusão versus o inverso da temperatura, obtidos para o composto VOHCF, em solução 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 e 6 mol L^{-1} de D_2SO_4 . Na Figura estão indicadas as equações lineares obtidas pelo ajuste dos pontos.

Tabela 8. Valores de energia de ativação obtidos para a desinserção de prótons no composto VOHCF, em solução 6 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e D₂SO₄.

Solução 6 mol L ⁻¹	H ₂ SO ₄	D ₂ SO ₄
Energia de Ativação (eV)	0,10	0,28

Como já comentado para essas mesmas análises realizadas com o material de CuHCF, sabe-se que mobilidade de prótons em água envolve tipicamente energias de ativação em torno de 0,1 eV, e está principalmente associada ao mecanismo de Grotthuss.^{131,132} Por outro lado, a ocorrência do mecanismo de transporte veicular^{77, 78} pode ser identificada por valores de energia de ativação mais elevados, de 0,3 – 0,8 eV, sendo associados a processos translacionais de moléculas que atuam como veículos, como o caso do íon hidrônio H₃O⁺. Deste modo, os resultados aqui obtidos indicam valores de energia de ativação relativamente baixos e sugerem que o mecanismo de transporte predominante que atua nestes sistemas estudados é também o processo de Grotthuss.

4. 2. 4. 3. Espectroscopia Mössbauer (EM) *ex-situ* aplicada ao composto de VOHCF

Essas análises por Espectroscopia Mössbauer foram realizadas de forma *ex-situ* com os eletrodos de material de VOCHF. Os eletrodos utilizados foram os mesmos usados no estudo de DRX *ex-situ*, nos experimentos (c) - estado oxidado a 1,25 V; e experimento (d) estado reduzido a 0,0 V. A partir da Figura 71 e do APÊNDICE IX, podem ser observadas mudanças relevantes nos espectros. Inicialmente, tanto para o material de VOHCF pulverizado, mostrado em (a), quanto para o eletrodo não ciclado, mostrado em (b), podem ser observados um único estado eletrônico de Fe²⁺ (LS/baixo-spin), representado pela linha azul no espectro. Esta condição é consistente com resultados já reportados para o PB, que apresenta em sua estrutura estados Fe²⁺ (LS) nos sítios associados a ligantes de campo forte (ou seja Fe (–C≡N–)₆)^{62; 136; 137}, além de dados reportados especificamente para o material VOHCF⁸³. Os resultados obtidos a partir do espectro (d) indicaram a presença de espécies Fe²⁺ (LS) e Fe³⁺ (HS) - representado pela linha verde no espectro - em quantidades, respectivamente, de 80% e 20%. No teste

seguinte mostrado em (c) percebe-se uma pequena redução dos íons Fe^{3+} (HS) para Fe^{2+} (LS), sendo as respectivas quantidades iguais à 14% e 86%, assim, indicando que no potencial de 0,0 V o VOHCF não se encontra em seu estado de redução máxima.

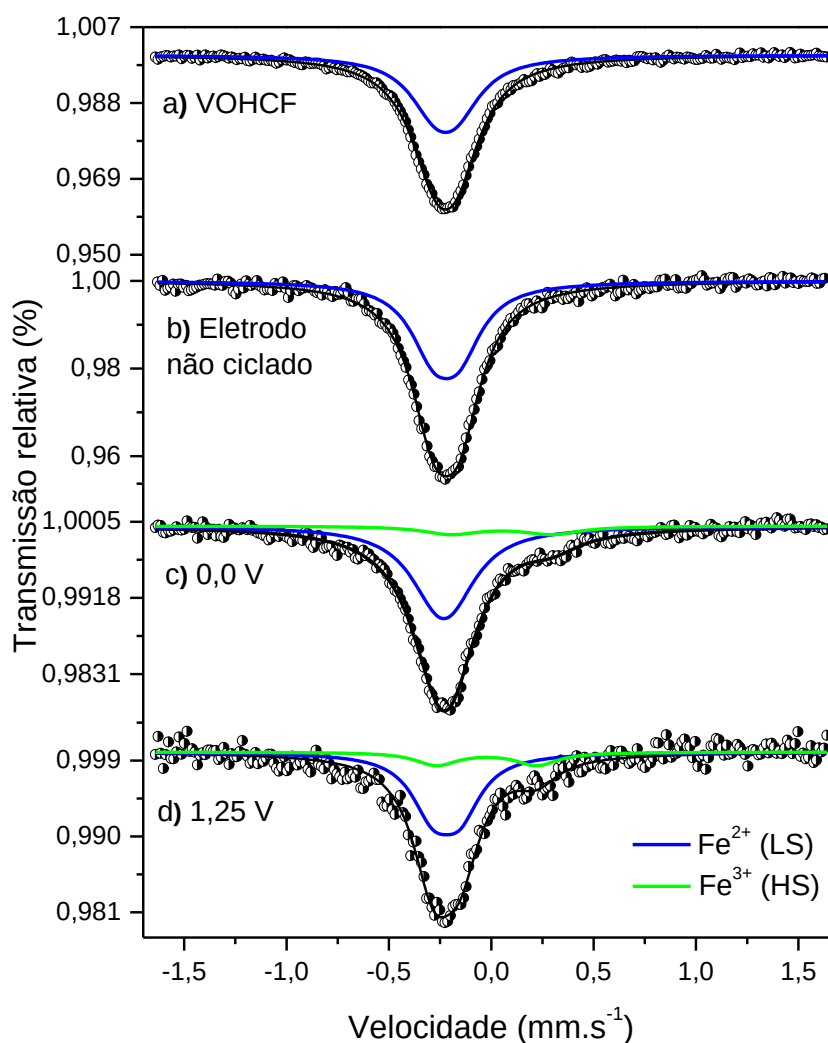


Figura 71. Espectros Mössbauer coletados nos experimentos *ex-situ* conduzidos com a amostra VOHCF a) espectro coletado com o material VOHCF, b) espectro do eletrodo não ciclado, c) eletrodo no estado descarregado até 0,0 e d) eletrodo carregado até 1,25 V. HS se refere a estados alto-spin e LS a estados baixo-spin.

4.2.5. Compostos de ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF

4.2.5.1. Voltametria Cíclica (VC) aplicada aos compostos de ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF

As análises de VC foram realizadas em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹, em velocidade de 0,4 mV s⁻¹, em faixas de potencial de -0,25 a 1,8 V para os materiais ZnHCF, CoHCF e NiHCF e de 0,1 a 1,7 V para o MnHCF. Os voltamogramas para os diferentes materiais são mostrados na Figura 72.

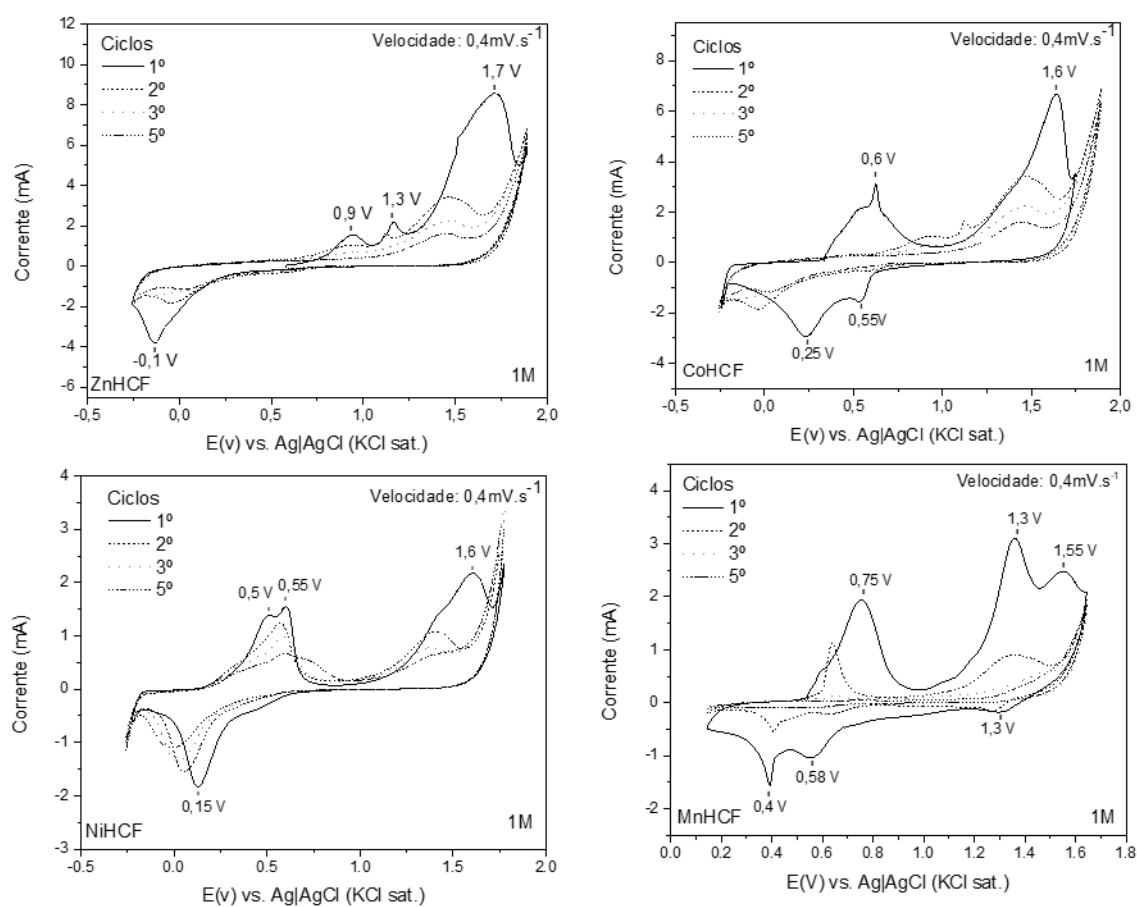


Figura 72. Voltamogramas para o ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF em solução de 1 mol L⁻¹ de H_2SO_4 para velocidade de varredura de 0,4 mV s⁻¹.

As curvas de VC referentes aos materiais analisados apresentam do 1º ao 5º ciclo uma distorção na posição dos picos redox, juntamente com uma redução de intensidade de corrente, sendo tal redução mais significativa para os compostos de ZnHCF, CoHCF e MnHCF. Essa redução podendo ser associada a processos difusionais limitantes ou a diminuição de sítios eletroativos disponíveis para ocorrência de alterações eletrônicas e/ou iônicas.¹⁴⁰ Desse modo, os voltamogramas indicaram baixa reversibilidade no processo de inserção iônica para esses materiais nesta faixa de potencial. No entanto, para o NiHCF foi demonstrada uma maior estabilidade das curvas após ciclos consecutivos, indicando processos quase-reversíveis para esse composto.

Em relação ao ZnHCF, a curva referente ao 1º ciclo apresenta picos de oxidação em torno de 0,9; 1,3 e 1,7 V e de redução próximo de -0,1 V. Quanto ao CoHCF, apresenta picos redox de oxidação em torno de 0,6 e 1,6 V e de redução entre 0,25 e 0,55 V. Sendo observado durante o 5º ciclo o desaparecimento do pico próximo de 0,55 V. Para o material NiHCF, foram observados picos de oxidação em torno de 0,5, 0,55 e 1,6 V e de redução em 0,15 V. Ao longo da ciclagem o perfil da curva se manteve preservado, exceto pelo pico em 1,6 V que teve sua intensidade de corrente bastante reduzida. E a curva do MnHCF apresentou picos de oxidação em torno de 0,75; 1,3 e 1,55 V e de redução em torno de 0,4 e 0,58 V. Considerando que os picos citados podem ser associados tanto ao par redox do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, podendo estar em diferentes estados eletrônicos e ambiente iônico, ou ao par relativo aos respectivos metais presentes em cada HCF estudado, como o $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, respectivamente relacionados aos compostos CoHCF, NiHCF e MnHCF. Comumente, observa-se em estudos eletroquímicos de PBAs em meio aquoso que em regiões próximas de 1,0 V ocorrem processos de oxi-redução do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.^{141; 142; 143;144}

Nos voltamogramas de todos esses compostos os picos encontrados abaixo de 0,0 V e acima de 1,2 V podem ser atribuídos ao início de uma decomposição do eletrólito ou degradação dos materiais ativos. Desse modo, a faixa de potencial determinada para realização de testes posteriores de CGPL, se limitaram a valores inferiores aos selecionados para os testes de VC.

4.2.5.2. Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada aos compostos de ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF

As análises de carga e descarga foram inicialmente realizadas em H_2SO_4 em concentrações de 1 a 4 mol L^{-1} e em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V, para todos os materiais. Esses gráficos mostram resultados para o primeiro ciclo de carga e descarga, a uma taxa 0,5 C e são apresentados na Figura 73. Dentre os resultados de cada respectivo material, as curvas apresentam perfil similar para todas as soluções em diferentes concentrações.

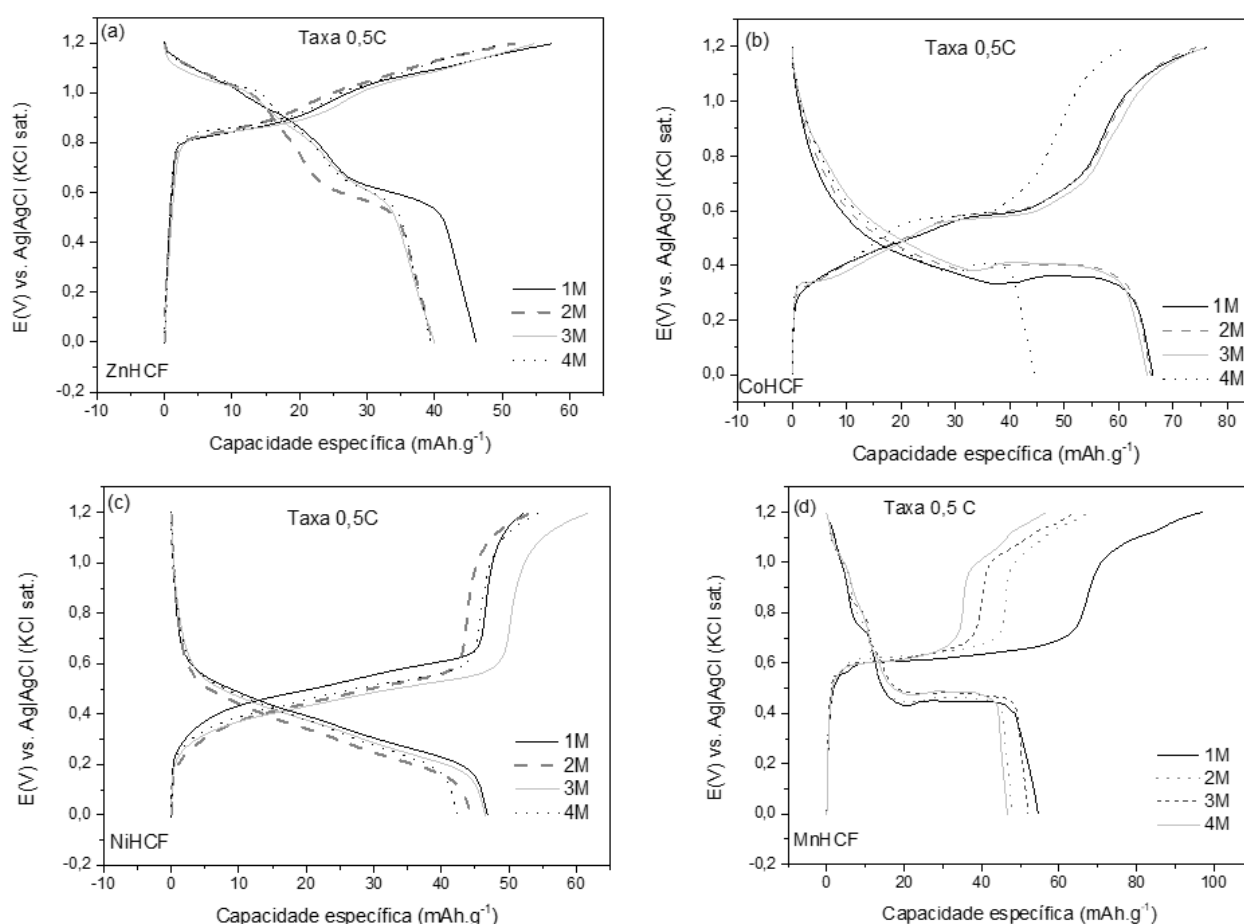


Figura 73. Curvas CGPL obtidas para o ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF em soluções variadas de 1 a 4 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxa de 0,5 C.

Na Figura 73 (a), para o ZnHCF, as curvas para soluções de 2 a 4 mol L⁻¹ apresentam valores de capacidade específica durante o processo de descarga próximas em torno de 40 mAh g⁻¹ e para a solução de 1 mol L⁻¹ a capacidade foi um pouco mais elevada, igual a 46 mAh g⁻¹. Os patamares mais bem definidos para todas as curvas encontram-se entre 0,7 e 1,0 V durante o processo de carga e entre 0,5 e 0,6 V; 0,75 e 1,0 V e de 1,0 e 1,2 V durante a descarga. Sendo o patamar de potencial mais baixo, próximo de 0,5, o mais pronunciado.

Quanto ao material de CoHCF, em (b), as soluções de 1 a 3 mol L⁻¹ apresentaram valores muito próximos de capacidade específica de descarga, em torno de 65 mAh g⁻¹ e em 4 mol L⁻¹ em torno de 45 mAh g⁻¹. Os patamares mais bem definidos para todas as curvas são formados entre 0,2 e 0,55 e 0,55 e 0,9 V durante o processo de carga e entre 0,2 e 0,3 V durante a descarga.

Em relação ao NiHCF, em (c), as curvas apresentaram valores muito próximos de capacidade específica de descarga de descarga, variando entre 43 e 47 mAh g⁻¹. Nestas curvas os patamares mais bem definidos são formados entre 0,2 e 0,6, tanto para os processos de carga quanto de descarga e seus perfis indicam formação de solução sólida. Em muitos estudos de compostos análogos ao PB já foram demonstrados que curvas de carga/descarga que apresentam perfil de potencial inclinado em formato de S indicam a ocorrência de uma reação de solução sólida em consequência do processo de intercalação iônica.^{145;146; 147;78; 148; 149}

Em relação ao MnHCF, em (d), as curvas apresentaram valores muito próximos de capacidade específica para os processos de carga, em torno de 50 mAh g⁻¹. Por outro lado, a capacidade de descarga foi próxima de 60 mAh g⁻¹ para as concentrações de 2 a 4 mol L⁻¹ e de 100 mAh g⁻¹ para a solução de 1 mol L⁻¹. Nesses eletrólitos, os patamares mais bem definidos são formados entre 0,5 e 0,7 durante o processo de carga, sendo esse patamar bastante significativo em solução 1 mol L⁻¹ e seu formato indica a ocorrência de uma mudança de fase devido ao efeito Jahn-teller.⁵² E durante a descarga, é possível identificar dois patamares, um em torno de 0,4 V e outro entre 0,7 e 0,9 V.

Devido a melhor resposta eletroquímica para o eletrólito de 1 mol L⁻¹, para os materiais de CoHCF e ZnHCF e pelo fato dos resultados para as variadas concentrações terem sido bastante próximos tanto para as curvas de NiHCF quanto para as de MnHCF, considerando principalmente a variação na capacidade de descarga, os testes posteriores aqui apresentados - com variadas taxas - foram realizados nessa concentração.

Os testes de CGPL submetidos a variadas taxas, foram realizados em eletrólito de 1 mol L⁻¹ e em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V, para todos os materiais. Sendo que o material de MnHCF também foi analisado para um faixa de 0,0 a 0,9 V de potencial. Ao comparar as curvas de todos os compostos, pode ser observado que conforme a taxa C vai aumentando a capacidade específica vai reduzindo.

Em relação ao ZnHCF, A Figura 74 (a) a capacidade específica vai reduzindo, variando em torno de 46 a 0,5 mAh g⁻¹ no processo de descarga, em taxas de 0,5 a 100 C, respectivamente. Pode ser observado que de 0,5 C até 1 C há uma perda de capacidade de 35%, contudo a partir dessa taxa a capacidade reduz de forma significativa. Esta baixa reversibilidade da capacidade pode ser causada pela dissolução do composto de ZnHCF, como sugerido por Zhang et al. (2015)¹⁵⁰, no qual após as ciclagens a solução eletrolítica incolor gradualmente se torna amarelada, em consequência da dissolução dos ânions Fe(CN)₆³⁻ e assim, demonstrando uma instabilidade do ZnHCF nestas condições experimentais.

Tal fato, corrobora com a ideia da instabilidade de compostos de ZnHCF em meio aquoso como já reportado na literatura, que mostra que materiais de ZnHCF de sistema cristalino ortorrômbico apresentam instabilidade ao longo de processos de inserção/desinserção de íons K⁺, em solução de 1 mol L⁻¹ de KNO₃. Outro fato relevante indicado neste estudo é que foi evidenciado pelo padrão de DRX que o ZnHCF ortorrômbico sofre transição para uma fase cúbica após 24 horas de imersão em água. Desse modo, possivelmente o material de ZnHCF aqui estudado pode ter sofrido também transição de fase durante os processos de carga/descarga ou mesmo de forma espontânea pelo fato de estar em meio aquoso¹⁵¹. Do mesmo modo, para o CoHCF a capacidade varia entorno de 65 mAh g⁻¹ em taxa C a 0,5 mAh g⁻¹ em taxa 100 C, no processo de descarga.

Para ambos os materiais pode ser observado que de 0,5 C até 1 C há uma perda de capacidade de 35 %, contudo a partir dessa taxa a capacidade reduz de forma significativa. Essa redução de capacidade em função do aumento da taxa C é esperada e comumente observada. Tal fato se deve a efeitos de queda ôhmica, em função da resistência intrínseca da célula, mas prioritariamente devido às limitações na velocidade das reações de inserção/ desinserção iônica. Esses processos são limitados pela difusão iônica em estado sólido na estrutura cristalina do material ativo e pela condutividade eletrônica do material.¹¹⁵ Resultado esse que impossibilita,

nestas condições, a aplicação desses compostos em dispositivos de alto desempenho com alta densidade de potência.

Por outro lado, para o material de NiHCF - Figura 74 (b) - que apresenta curvas de CGPL que indicam solução sólida^{145;146; 147;78; 148; 149}, à medida que a taxa C aumenta a sua capacidade específica reduz, de 47 mAh g⁻¹ em taxa C a 24 mAh g⁻¹ em taxa 100 C no processo de carga e descarga, havendo um perda de capacidade de 50%. Sendo este um resultado bastante relevante ao se considerar 100 C uma taxa elevada. Essa queda de capacidade em função do aumento da Taxa C deve-se à queda ôhmica, mas principalmente como já relatado, a limitações nos processos de difusão iônica em estado sólido na estrutura cristalina do material ativo e pela condutividade eletrônica do material.¹¹⁵

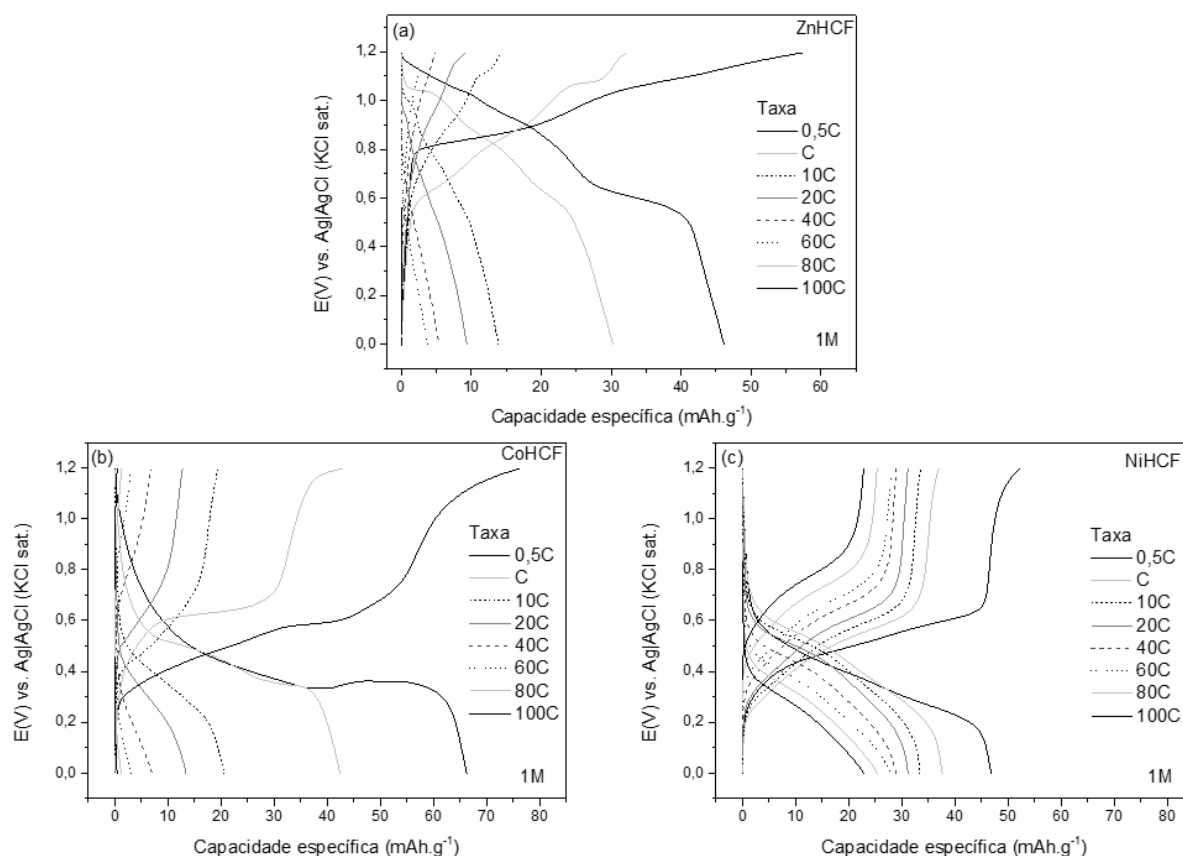


Figura 74. Curvas CGPL obtidas para o ZnHCF, CoHCF, NiHCF em soluções de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em taxas variadas, e em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V.

Para o MnHCF, em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V, a Figura 75 (a), do primeiro ao terceiro ciclo - taxa 0,5 C - ocorre uma queda abrupta de capacidade específica, variando em torno de 55 a 18 mAh g⁻¹ no processo de descarga. A partir desse resultado, foi realizado um novo teste com essa mesma taxa 0,5 C, em uma faixa de potencial reduzida, de 0,0 a 0,9 V, como apresentado na Figura 75 (b), para verificar se o fato de uma redução tão elevada de capacidade não seria resultado da faixa de potencial definida inicialmente nos experimentos, onde o evento redox acima de 1,0 V poderia levar a essa irreversibilidade. Contudo, o resultado foi semelhante, apresentando de 30 a 7 mAh g⁻¹ no processo de descarga do primeiro ao terceiro ciclo em taxa 0,5 C. Assim, indicando uma possível uma modificação na estrutura química do composto. Sendo que os patamares presentes nas curvas indicam a ocorrência de transição de fase, devido ao efeito Jahn-teller.⁵² De acordo com resultados reportados por Le Pham, P. N. et al. (2023)¹⁵², uma possibilidade para a ocorrência desse evento seria a saída de íons K⁺ da estrutura de MnHCF promovendo assim, uma transição de fase de monoclinica para cúbica. Em LIBs e SIBs a instabilidade durante as ciclagens do MnHCF é comumente atribuída à um ou dois fatores relacionados, a desestabilização estrutural oriunda de distorções devido ao efeito Jahn teller após a formação de íons Mn³⁺, de reação de desproporcionamento do Mn³⁺ seguida pela dissolução dos íons Mn na solução eletrolítica.¹⁵³

Ao final desta seção serão apresentados resultados de DRX *ex-situ* realizados para uma melhor compreensão das alterações estruturais ocorridas no composto de MnHCF durante as ciclagens iniciais nas diferentes faixas de potencial estabelecidas.

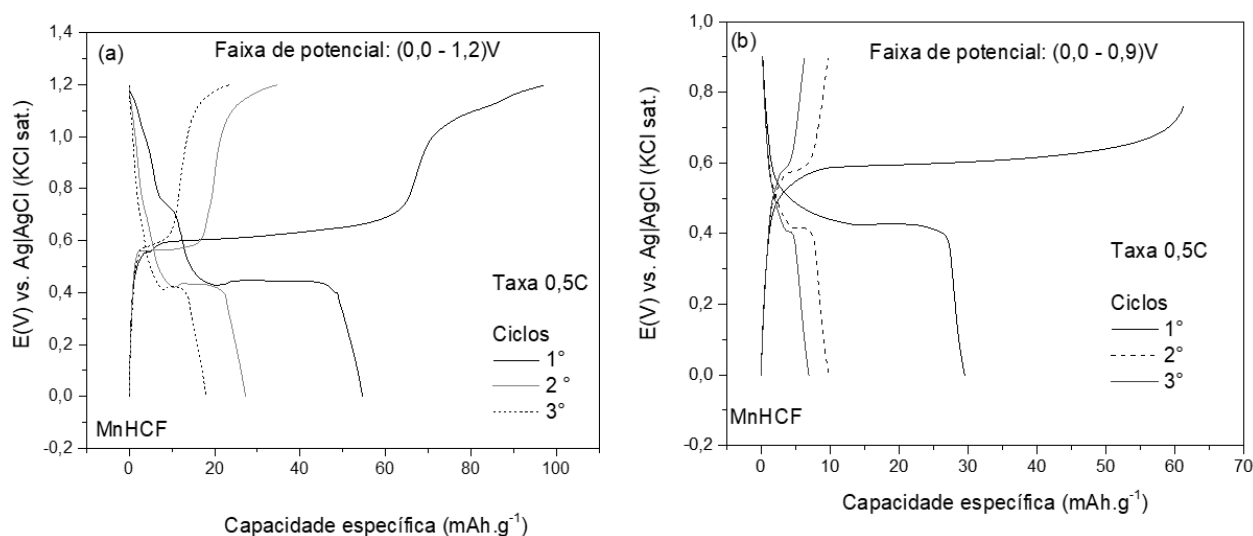


Figura 75. Curvas de CGPL obtidas em soluções de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 , para o material de MnHCF em taxas variadas de 0,5 C a 100 C e em faixa de potencial de (a) 0,0 a 1,2 V e (b) 0,0 a 0,9 V.

Para melhor avaliação dos potenciais em que ocorrem as reações de inserção nos compostos estudados foram utilizadas as curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) semelhantes à VC, entretanto, os resultados obtidos são consequência dos processos ocorridos internamente na estrutura cristalina do material e não superficialmente, como no caso da VC. Essas curvas foram obtidas a partir do segundo ciclo das CGPL's em taxa 0,5 C (Figura 76). Para o material de ZnHCF em (a) são apresentados 3 eventos redox, localizados próximo de 0,6 V, 0,9 V e 1,1 V. Deve ser lembrado que o Zn não possui par redox, o que sugere mais uma vez, que os picos presentes podem estar associados ao par redox do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em diferentes estados eletrônicos e/ou ambiente químico. Para o CoHCF em (b) são apresentados 3 picos, dois destes referentes a um par redox localizado próximo de 0,4 V e um pico de oxidação bastante intenso em torno de 0,6 V. Em relação ao NiHCF em (c) foram apresentados dois eventos redox, com dois picos de oxidação localizados em torno de 0,5 V e 0,6 V e dois picos de redução correspondentes próximos de 0,25 e 0,4 V. Enquanto, para o material de MnHCF em (d), as curvas apresentadas possuem aspecto bastante similar entre si, com um pico de oxidação em torno de 0,38 V e outro de redução em torno de 0,6 V, indicando a ocorrência de apenas um único evento redox. Sendo a curva em preto, referente a faixa de potencial mais ampla de 0,0 a 1,2 V a que possui picos

de maior intensidade, com destaque para o pico de oxidação. Indicando que os eventos nesta faixa de potencial são mais pronunciados frente a faixa reduzida.

Possivelmente todas as curvas de dQ/dV apresentam picos que podem estar associados a eventos redox do Fe, tal indício pode ser corroborado pelo fato de que nenhum dos compostos exibiu reversibilidade do sistema em capacidades superiores às suas respectivas capacidades teóricas - apresentadas na Tabela APÊNDICE II - previstas para a transferência de apenas um elétron por fórmula ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), o que indica a não ocorrência de eventos com transferência de mais de um elétron por fórmula. Caso contrário, indicaria a participação de mais de um par redox atuante no sistema.

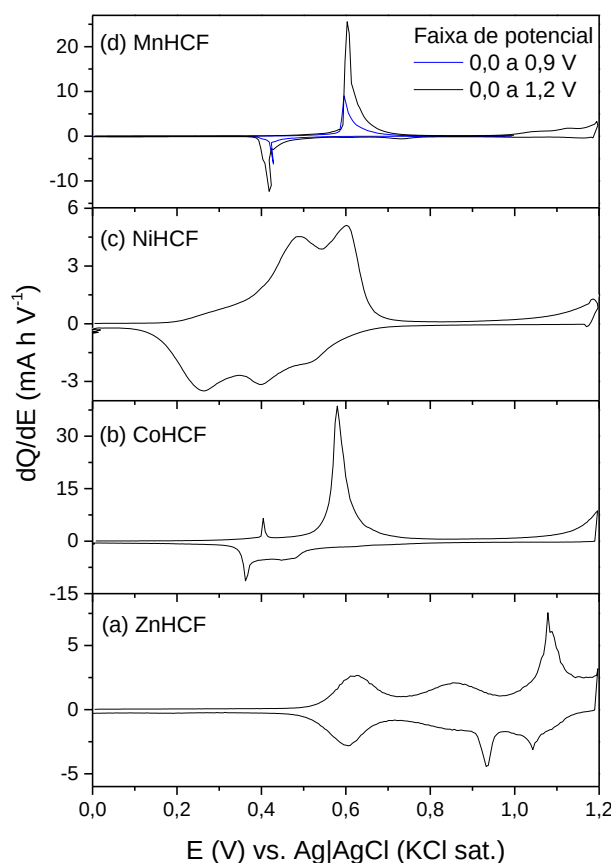


Figura 76. Curvas de Capacidade diferencial calculadas para o segundo ciclo de carga e descarga em taxa 0,5 C em solução 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, para os materiais de (a) ZnHCF (b) CoHCF (c) NiHCF e (d) MnHCF em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V e para o material de MnHCF, também em faixa de potencial de 0,0 a 0,9 V.

A natureza do íon inserido nesses compostos de intercalação tem um impacto significativo no ambiente eletrônico do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Dados reportados por Goodenough, demonstraram que o potencial do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ pode mudar de forma significativa em função do ambiente no qual se encontra, como mostrado os materiais analisados tiveram o potencial deste par redox variando em aproximadamente 800 mV dependendo do ânion ligados ao átomo de ferro.^{112; 113} Além disso, outros estudos demonstraram que pequenas diferenças nos arranjos de FeO_4 , como a orientação, o tamanho e a distorção, influenciam no potencial desse mesmo par redox em todos os polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.¹¹⁴

Dessa forma, pode-se dizer que uma atribuição exata a estes eventos redox é de difícil realização, exigindo estudos abrangentes através de técnicas espectro-eletroquímicas e medidas *in-situ*. No entanto, comumente na observa-se na literatura em estudos eletroquímicos de PBAs em meio aquoso, que em regiões próximas de 1,0 V ocorrem processos de oxi-redução do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, mas também já foi observado o surgimento em torno de 0,4 V.¹⁵⁴ A partir dos resultados obtidos pela análise de Espectroscopia Mossbauer (Figura 77) e (APÊNDICE X), para todos os materiais (pulverizados), foram identificados íons $\text{Fe}^{2+}(\text{LS})$ em todos os compostos, e para o CoHCF, há também reduzida parcela de espécies de $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$, oriunda possivelmente de uma quantidade em traço de impureza presente na amostra, devido a distorções estruturais, que são bastante presentes em PBAs; como corroborado pelos resultados de DRX discutidos inicialmente neste trabalho. Deste modo, para todos os compostos estudados todos os picos ou a maioria destes provavelmente estão associados a ocorrência de eventos envolvendo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em estado de alto ou baixo-spin.^{78; 141; 142; 143; 155; 156; 157}

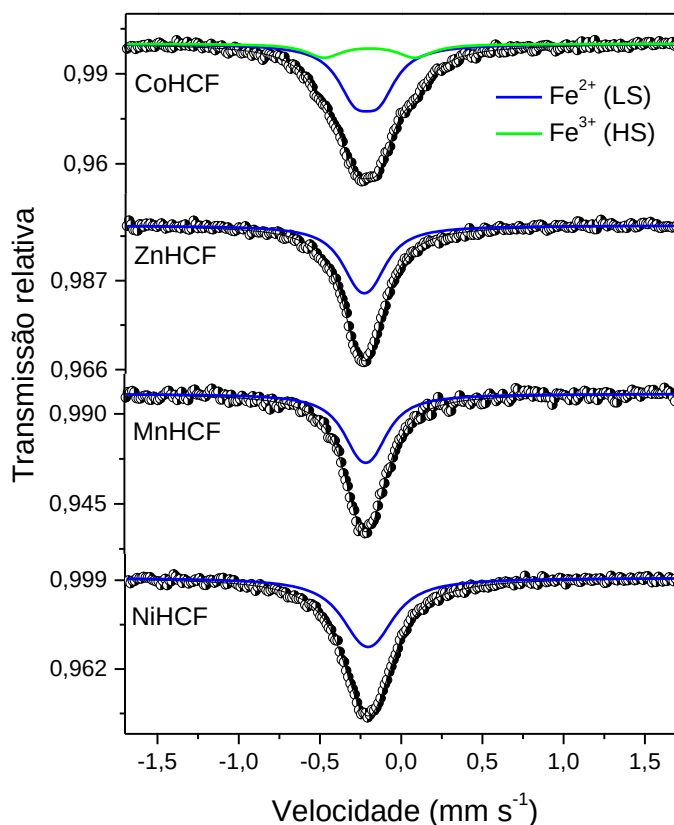


Figura 77. Resultados de Espectroscopia Mössbauer obtidos para os materiais de ZnHCF, CoHCF, MnHCF e NiHCF analisados neste estudo.

Uma análise quanto a retenção de capacidade desses materiais foi realizada a partir da Figura 78, que apresenta a retenção de capacidade em variadas taxas C para os eventos de carga e descarga, considerando que foram realizados 3 ciclos, sob cada uma das seguintes taxas: 0,5, 1, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 C. Para todas as taxas, exceto em 0,5 C, houve elevada retenção de capacidade entre os processos de carga e descarga do primeiro ao quarto ciclo, para uma mesma taxa. E para os materiais de ZnHCF e CoHCF, com o aumento da taxa de 0,5 a 100 C houve perda praticamente total de capacidade, reiterando os resultados anteriormente obtidos, que esse material não apresenta bom desempenho eletroquímico em taxas elevadas, possivelmente devido a efeitos de resistividade inerentes ao sistema (queda ôhmica) e a limitação difusional.¹¹⁵ Entretanto, para o NiHCF, com o aumento da taxa até 100 C houve uma perda de capacidade próxima de 50%, indicando que esse material apresenta ótimo desempenho eletroquímico em taxas elevadas. Apesar da baixa capacidade específica obtida para este sistema, o resultado é

relevante e coloca este material como um candidato promissor para futuros estudos. Deve-se destacar que estes materiais podem encontrar aplicações em sistemas estacionários de grande porte, onde custo e densidade potência são os aspectos mais relevantes.

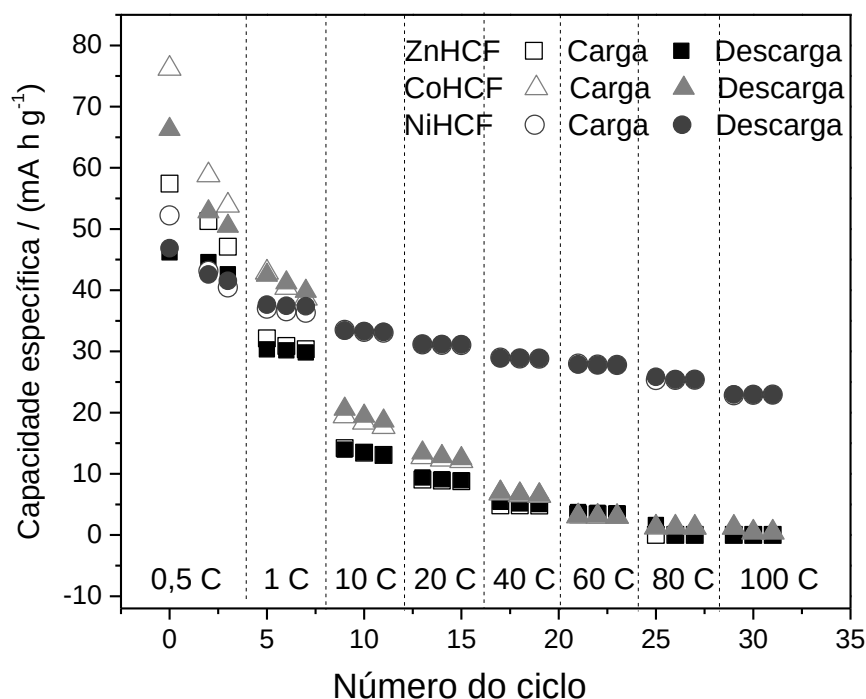


Figura 78. Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o ZnHCF, CoHCF e NiHCF em solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em taxas variadas

O gráfico mostrado na Figura 79, reitera a informação de que com o aumento da taxa C ocorre uma queda na capacidade. E tal queda ocorre de forma abrupta para os materiais ZnHCF e CoHCF, sendo essa redução de praticamente 100% e indicando, assim, que esses compostos não apresentam bom desempenho energético em taxas elevadas. Contudo, em baixas taxas demonstram melhor desempenho ao apresentar uma redução de capacidade média de descarga entre 0,5 e 10 C variando de 45 a 13 mAh g⁻¹ e 54 a 18 mAh g⁻¹, respectivamente, para o ZnHCF e CoHCF. Por outro lado, o NiHCF mostra resultados promissores, ao apresentar uma considerável retenção de capacidade em elevadas taxas, apresentando uma capacidade média de descarga em taxas de 0,5 a 100 C próxima de 50% variando entre 44 e 24 mAh g⁻¹.

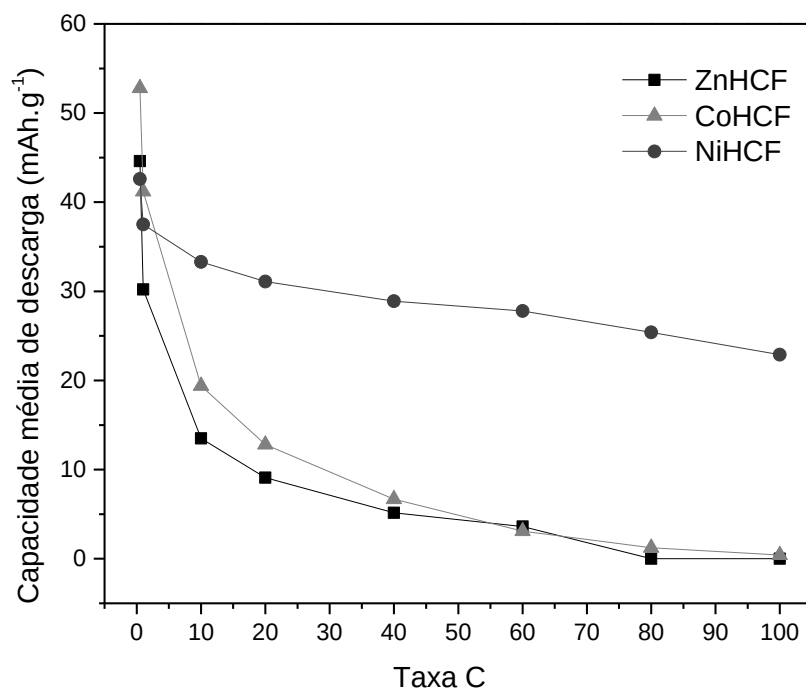


Figura 79. Valores das capacidades médias de descarga para o ZnHCF, CoHCF e NiHCF em solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em variadas taxas

Quanto a eficiência coulômbica, a Figura 80 mostra um resultado bastante relevante para todos os materiais, entre 95 e 100%, para uma taxa de 2 C. Enquanto apresentou diferenciadas retenções de capacidade específica nessa mesma taxa, próximas de 12%, 42, 72% para os respectivos materiais de ZnHCF, CoHCF e NiHCF. Assim, indicando que em elevadas taxas ZnHCF e CoHCF não apresentam bom desempenho eletroquímico, porém esse último em taxa reduzida de 2 C ao longo de muitos ciclos apresentou retenção de capacidade específica próxima de 50%, um ótimo resultado; demonstrando que esse material apresenta melhor desempenho eletroquímico em taxas baixas. E diferentemente desses compostos, o material de NiHCF em elevadas taxas apresentou ótimo desempenho eletroquímico, com retenção de capacidade específica próxima de 70%.

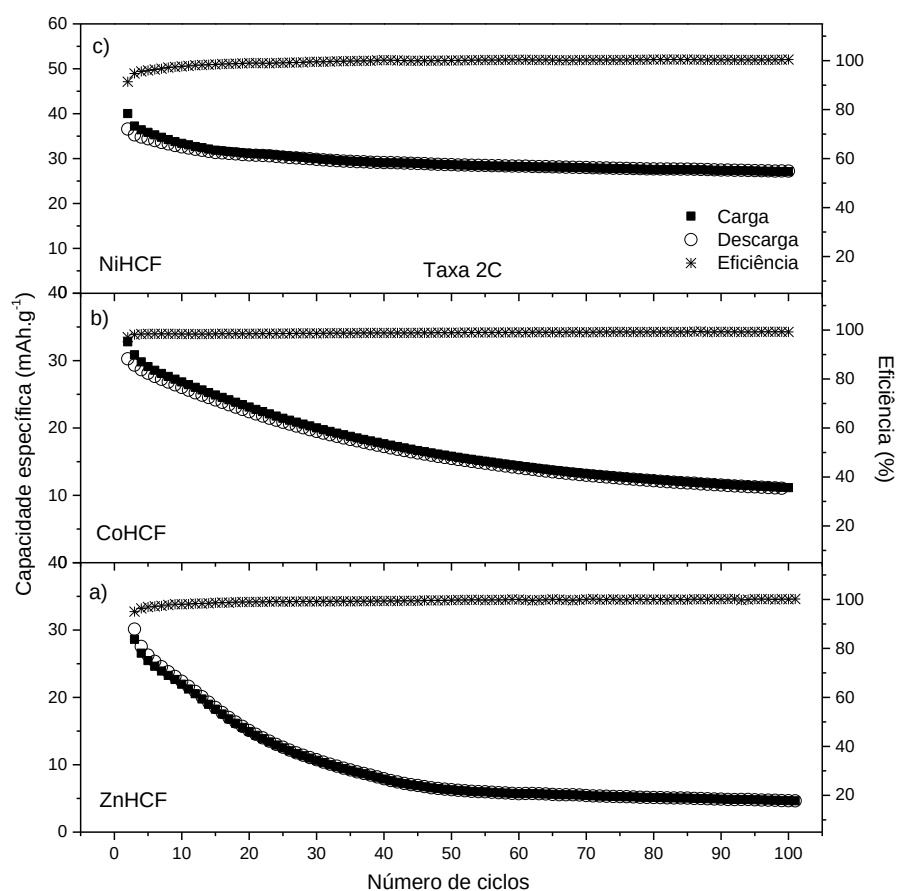


Figura 80. Variação da capacidade e eficiência coulômbica para o ZnHCF, CoHCF e NiHCF em solução de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 em taxa de 2 C durante 100 ciclos.

4.2.6. Estudos complementares do composto de MnHCF

4.2.6.1. Difração de Raios X *ex-situ* após Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL) aplicada a eletrodos de MnHCF

Com o intuito de obter uma melhor compreensão das modificações ocorridas durante as ciclagens galvanostáticas do composto de MnHCF foram obtidos DRX *ex-situ* dos eletrodos deste material (Figura 81). Cada DRX corresponde a um novo eletrodo submetido a diferentes estados de oxidação. O aparecimento de uma banda intensa no sinal de fundo (background)

entre 20 e 30° (2θ) para os padrões de DRX obtidos é oriundo do tecido de carbono e carbono amorfo utilizados no preparo dos eletrodos analisados (APÊNDICE III). Os picos identificados por um círculo podem ser associados ao grafite presente na composição da mistura dos eletrodos.¹¹⁸

Inicialmente foi analisado um eletrodo submetido a carga (oxidação) até 1,2 V e outro submetido a 2 ciclos de carga/descarga e mantido ao fim no estado carregado (oxidado). Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 81. O difratograma da amostra MnHCF foi inserido na figura 81(a) para comparação. O eletrodo inicial apresenta assim picos referentes ao MnHCF e grafite (Figura 81(b)). Percebe-se que após oxidação o difratograma do eletrodo apresentou alterações significativas (figura 81(c)), evidenciando a formação de uma nova fase, identificada por um asterisco nos difratogramas. Esta nova fase pode ser atribuída a estrutura cúbica característica dos compostos PBAs anteriormente descritos. Este tipo de transição do sistema monoclinico para o sistema cúbico no composto MnHCF já foi anteriormente observado. Finalmente, a Figura 81(d) mostra o difratograma do eletrodo submetido a apenas dois ciclos de carga/descarga, onde predomina o sinal referente ao tecido de carbono e ao grafite, com um desaparecimento quase completo de fases cristalinas referentes ao composto MnHCF. Isso reforça a discussão anterior sobre a degradação deste material. A degradação pode estar associada a formação de duas longas ligações Mn–N (2,42 Å) durante a transição de fase monoclinico para a fase cúbico do material,¹⁵⁸ que levam a um enfraquecimento destas ligações, desestabilizando a estrutura e causando a dissolução de íons de Mn no eletrólito.^{77; 158; 159}

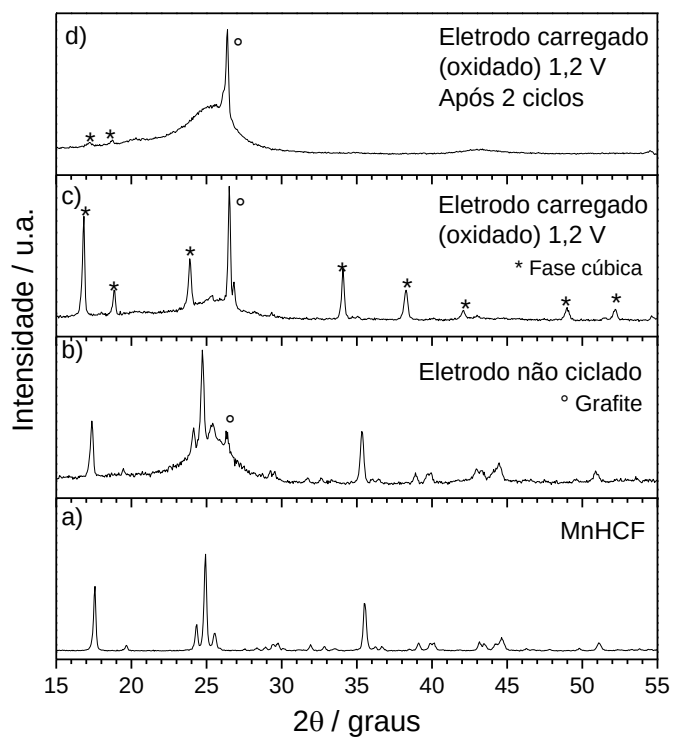


Figura 81. Difrátogramas de raios X (DRX) obtidos para o material de MnHCF e eletrodos antes e após a realização de ciclos de CGPL em soluções de 1 mol L^{-1} e em faixa de potencial de 0,0 - 1,2 V.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho materiais com estrutura análoga ao Azul da Prússia, envolvendo Cu, VO, Zn, Co, Ni e Mn foram obtidos e caracterizados quanto a algumas de suas propriedades químicas, morfológicas, estruturais e eletroquímicas. Os estudos eletroquímicos foram aplicados a reações para armazenagem de energia através da inserção de prótons na estrutura 3D destes materiais; criando a possibilidade do desenvolvimento de baterias de prótons em meio aquoso. Os melhores resultados foram obtidos para os materiais de CuHCF e VOHCF, frente aos materiais sintetizados em autoclave. Esses materiais apresentaram boa capacidade energética, chegando a cerca de 80-120 mAh g⁻¹ e foram obtidos valores inferiores entre 30-65 mAh g⁻¹ para os demais compostos de ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF, em taxa lenta de 0,5 C. Em condições usuais de operação (C -10 C) foram obtidas capacidades da ordem de 62-55 mAh g⁻¹ e de 94-69 mAh g⁻¹ respectivamente para os materiais de CuHCF e VOHCF, ambos com boa reversibilidade e eficiência coulômbica. Estes materiais demonstraram ainda excelente capacidade operando em taxas extremamente elevadas (120C), resultando em capacidade da ordem de 40 mAh g⁻¹; um resultante muito relevante que destaca o grande potencial de aplicação deste sistema. No entanto para os compostos de ZnHCF, CoHCF e MnHCF, os resultados obtidos em taxas de C-10 C foram em torno de 45-14 mAh g⁻¹, não suportando a aplicação de taxas elevadas e sendo o ZnHCF e MnHCF instáveis meio ácido 1mol L⁻¹. Por outro lado, o NiHCF apresentou em taxas de C-10 C capacidades específicas em torno de 37-34 mAh g⁻¹ e em taxa alta de 100 C exibiu 24 mAh g⁻¹, assim como para os compostos de CuHCF e VOHCF, este resultado é também bastante relevante ao considerar uma retenção de capacidade próxima de 50% em taxa elevada. Ademais, uma análise dos coeficientes de difusão e energias de ativação envolvidas para os compostos de CuHCF e VOHCF, sugerem que o mecanismo de transporte de íons predominante é o chamado mecanismo de Grotthuss. Estes resultados confirmam assim que essa classe de compostos pode de fato ser promissora para o desenvolvimento de um novo tipo de baterias recarregáveis, as baterias de prótons, que podem ser dispositivos baratos, seguros, com boa densidade de energia e alta densidade de potência.

6. PERSPECTIVAS

Com o intuito de complementar este estudo, futuramente serão finalizados os experimentos de Microbalança de Cristal de Quartzo envolvendo os materiais de CuHCF e VOHCF para elucidação de qual dos mecanismos de Grottuss, veicular ou ambos, atua de fato neste sistema; bem como a realização de análises espectroquímicas para avaliar e determinar a nova fase de alta cristalinidade que surge durante a primeira inserção de prótons na estrutura do composto VOHCF. Ademais, será aplicada a técnica de Efeito Miragem de Concentração nos compostos de CuHCF e VOHCF para melhor compreensão dos fenômenos de transportes de espécies em solução e acúmulo na superfície dos eletrodos desses compostos. E por fim, novas sínteses serão realizadas com o intuito de aumentar o tamanho das partículas dos materiais de CuHCF e VOHCF, para que seja possível um desempenho energético ainda melhor desses sistemas.

REFERÊNCIAS

- 1 YOSHINO, A. The birth of the lithium-ion battery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 24, p. 5798-5800, 2012. ISSN 1433-7851.
- 2 IEA, P. J. P., FRANCE: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World energy outlook 2022. 2022.
- 3 MAISEL, F. et al. A forecast on future raw material demand and recycling potential of lithium-ion batteries in electric vehicles. v. 192, p. 106920, 2023. ISSN 0921-3449.
- 4 VALAVANIDIS, A. **Scientific Reviews The COP26 UN Conference Promoted Climate to the Top of the Global Agenda.**
- 5 DAVID, W. **LAUNCH: RENEWABLES 2024 GLOBAL STATUS REPORT - GLOBAL OVERVIEW - REN21 Secretariat.** REN21. France: 2024-04-11. 2024
- 6 CROGUENNEC, L.; PALACIN, M. R. Recent Achievements on Inorganic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 9, p. 3140-3156, 2015/03/11 2015. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja507828x>.
- 7 GOODENOUGH, J. B.; PARK, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 4, p. 1167-1176, 2013/01/30 2013. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- 8 POSADA, J. O. G. et al. Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions. v. 68, p. 1174-1182, 2017. ISSN 1364-0321.
- 9 JULIEN, C.; PEREIRA-RAMOS, J.; MOMCHILOV, A. **New trends in intercalation compounds for energy storage.** Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9401003890.
- 10 ZIEMANN, S. et al. The future of mobility and its critical raw materials. **Revue de Métallurgie–International Journal of Metallurgy**, v. 110, n. 1, p. 47-54, 2013. ISSN 0035-1563.
- 11 DA TRINDADE, R. H. L. Estudo das características de baterias recarregáveis possíveis de serem utilizadas no projeto Satélite Universitário, ITASAT.
- 12 BECK, G.; ARIOLI, V. T. Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades. **Cad. CPqD Tecnologia, Campinas**, v. 8, n. 2, p. 59-72, 2012.
- 13 VARELA, H. et al. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 287-299, 2002. ISSN 0100-4042.
- 14 BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na escola**, v. 11, n. 3, 2000.

- 15 BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power sources**, v. 130, n. 1-2, p. 291-298, 2004. ISSN 0378-7753.
- 16 POSADA, J. O. G. et al. Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 1174-1182, 2017. ISSN 1364-0321.
- 17 LINDEN, D.; LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**. McGraw-Hill New York et al., 1984. ISBN 0070378746.
- 18 LIU, C.; NEALE, Z. G.; CAO, G. J. M. T. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. v. 19, n. 2, p. 109-123, 2016. ISSN 1369-7021.
- 19 SOLCHENBACH, S. et al. Quantification of PF5 and POF3 from side reactions of LiPF6 in Li-ion batteries. v. 165, n. 13, p. A3022, 2018. ISSN 1945-7111.
- 20 CHAWLA, N.; BHARTI, N.; SINGH, S. J. B. Recent advances in non-flammable electrolytes for safer lithium-ion batteries. v. 5, n. 1, p. 19, 2019. ISSN 2313-0105.
- 21 PENG, X. et al. Vanadium hexacyanoferrate as high-capacity cathode for fast proton storage. v. 56, n. 79, p. 11803-11806, 2020.
- 22 CHEN, S. et al. Safety challenges and safety measures of Li-ion batteries. v. 9, n. 9, p. 1647-1672, 2021. ISSN 2050-0505.
- 23 RAMKUMAR, M. S. et al. Review on Li-ion battery with battery management system in electrical vehicle. v. 2022, 2022. ISSN 1687-8434.
- 24 BERGER, R. J. U. H. C. R. C. H. P. R. B. T. L.-I. B. M. A. S. C. The Lithium-Ion (EV) battery market and supply chain. v. 19, p. 2023, 2022.
- 25 ORANGI, S.; STRØMMAN, A. H. J. B. A techno-economic model for benchmarking the production cost of lithium-ion battery cells. v. 8, n. 8, p. 83, 2022. ISSN 2313-0105.
- 26 LEE, D. H.; XU, J.; MENG, Y. S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 9, p. 3304-3312, 2013. ISSN 1463-9076. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP44467D>.
- 27 GUDURU, R. K.; ICAZA, J. C. A brief review on multivalent intercalation batteries with aqueous electrolytes. **Nanomaterials**, v. 6, n. 3, p. 41, 2016.
- 28 PAES, V. J. D. C. et al. O" Projeto Avaliação do Potencial do Lítio no Brasil" na Província Pegmatítica Oriental do Brasil: o Serviço Geológico do Brasil-CPRM fomentando a pesquisa mineral. 2023. ISSN 2448-2242.

- 29 JEREZ, B.; GARCÉS, I.; TORRES, R. J. P. G. Lithium extractivism and water injustices in the Salar de Atacama, Chile: The colonial shadow of green electromobility. v. 87, p. 102382, 2021. ISSN 0962-6298.
- 30 SLATER, M. D. et al. Sodium-ion batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 8, p. 947-958, 2013. ISSN 1616-3028.
- 31 KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 1953.
- 32 ONG, S. P. et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3680-3688, 2011. ISSN 1754-5692. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE01782A>.
- 33 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. Wiley New York, 1976.
- 34 ATKINS, P.; PAULA, J. D. J. L. R. D. J. Físico-Química, v. 1. 2008.
- 35 AYDINOL, M.; CEDER, G. First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxides for Secondary Li Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 11, p. 3832-3835, 1997. ISSN 0013-4651.
- 36 EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica, Ed. **Campus, Rio de Janeiro**, 1979.
- 37 GOODENOUGH, J. B. Design considerations. **Solid State Ionics**, v. 69, n. 3-4, p. 184-198, 1994. ISSN 0167-2738.
- 38 MELOT, B. C.; TARASCON, J.-M. Design and preparation of materials for advanced electrochemical storage. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 5, p. 1226-1238, 2013. ISSN 0001-4842.
- 39 ZHANG, M.; DAHN, J. Electrochemical lithium intercalation in VO₂ (B) in aqueous electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 9, p. 2730-2735, 1996. ISSN 0013-4651.
- 40 BECK, F.; RÜETSCHI, P. Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2467-2482, 2000. ISSN 0013-4686.
- 41 JIANG, L. et al. Building aqueous K-ion batteries for energy storage. v. 4, n. 6, p. 495-503, 2019. ISSN 2058-7546.
- 42 SUO, L. et al. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. **Science**, v. 350, n. 6263, p. 938-943, 2015. ISSN 0036-8075.
- 43 ZHANG, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 2, p. 1379-1394, 2006. ISSN 0378-7753.
- 44 WESSELLS, C. et al. Investigations of the electrochemical stability of aqueous electrolytes for lithium battery applications. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n. 5, p. A59-A61, 2010. ISSN 1099-0062.

- 45 KIM, H. et al. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. **Chemical reviews**, v. 114, n. 23, p. 11788-11827, 2014. ISSN 0009-2665.
- 46 CHAO, D. et al. Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications. v. 6, n. 21, p. eaba4098, 2020. ISSN 2375-2548.
- 47 PAJEROWSKI, D. M. et al. Electronic conductivity in Berlin green and Prussian blue. **Physical Review B**, v. 83, n. 15, p. 153202, 2011.
- 48 KARYAKIN, A. A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001. ISSN 1040-0397.
- 49 SCHOLZ, F.; KAHLERT, H. J. E. O. E. O. Electrochemistry of polycyanometalates. 2007.
- 50 LI, W. J. et al. Chemical properties, structural properties, and energy storage applications of Prussian blue analogues. v. 15, n. 32, p. 1900470, 2019. ISSN 1613-6810.
- 51 QIAN, J. et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries. v. 8, n. 17, p. 1702619, 2018. ISSN 1614-6832.
- 52 SONG, J. et al. Removal of interstitial H₂O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery. v. 137, n. 7, p. 2658-2664, 2015. ISSN 0002-7863.
- 53 CHEN, M. et al. High-abundance and low-cost metal-based cathode materials for sodium-ion batteries: problems, progress, and key technologies. v. 9, n. 14, p. 1803609, 2019. ISSN 1614-6832.
- 54 PAOLELLA, A. et al. A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives. v. 5, n. 36, p. 18919-18932, 2017.
- 55 WU, J. et al. Modification of transition-metal redox by interstitial water in hexacyanometalate electrodes for sodium-ion batteries. v. 139, n. 50, p. 18358-18364, 2017. ISSN 0002-7863.
- 56 OJWANG, D. O. et al. Structure characterization and properties of K-containing copper hexacyanoferrate. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 12, p. 5924-5934, 2016. ISSN 0020-1669.
- 57 PASTA, M. et al. Full open-framework batteries for stationary energy storage. **Nature Communications**, v. 5, p. 3007, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4007>.
- 58 KEGGIN, J.; MILES, F. Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds. **Nature**, v. 137, n. 3466, p. 577, 1936. ISSN 1476-4687.

- 59 HERREN, F. et al. Neutron diffraction study of Prussian Blue, $\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Location of water molecules and long-range magnetic order. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 956-959, 1980. ISSN 0020-1669.
- 60 MAER JR, K. et al. Structure of the titanium-iron cyanide complexes. v. 90, n. 12, p. 3201-3208, 1968. ISSN 0002-7863.
- 61 ALLEN, J. F.; BONNETTE JR, A. J. I. C. Isotopic labeling of Mössbauer studies. Application to the iron cyanides. v. 10, n. 8, p. 1613-1616, 1971. ISSN 0020-1669.
- 62 BOLDT, I. S. Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe: um estudo aplicado à armazenagem de energia em baterias recarregáveis. 2015.
- 63 DE SOUSA MENDES, J. O. Estudos físico-químicos da eletroinserção de íons em hexacionoferratos aplicados a baterias recarregáveis. 2017.
- 64 FAYAZ, M. et al. Prussian blue analogues and their derived materials for electrochemical energy storage: Promises and Challenges. v. 170, p. 112593, 2024. ISSN 0025-5408.
- 65 GAO, Q. et al. Switching between giant positive and negative thermal expansions of a $\text{YFe} (\text{CN})_6$ -based Prussian blue analogue induced by guest species. v. 56, n. 31, p. 9023-9028, 2017. ISSN 1433-7851.
- 66 PENG, J. et al. Prussian blue analogues for sodium-ion batteries: past, present, and future. v. 34, n. 15, p. 2108384, 2022. ISSN 0935-9648.
- 67 WANG, W. et al. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries. v. 11, n. 1, p. 980, 2020. ISSN 2041-1723.
- 68 LI, W. et al. Stress distortion restraint to boost the sodium ion storage performance of a novel binary hexacyanoferrate. v. 10, n. 4, p. 1903006, 2020. ISSN 1614-6832.
- 69 PENG, J. et al. A dual-insertion type sodium-ion full cell based on high-quality ternary-metal Prussian blue analogs. v. 8, n. 11, p. 1702856, 2018. ISSN 1614-6832.
- 70 REN, W. et al. Activation of sodium storage sites in Prussian blue analogues via surface etching. v. 17, n. 8, p. 4713-4718, 2017. ISSN 1530-6984.
- 71 LIU, N. et al. Nanomaterials for electrochemical energy storage. **Frontiers of Physics**, v. 9, n. 3, p. 323-350, 2014. ISSN 2095-0462.
- 72 PADIGI, P. et al. Potassium barium hexacyanoferrate—A potential cathode material for rechargeable calcium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 460-464, 2015. ISSN 0378-7753.
- 73 WESSELLS, C. D. et al. The effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98-A103, 2011. ISSN 0013-4651.

- 74 SHAO, T. et al. Electrolyte regulation enhances the stability of Prussian blue analogues in aqueous Na-ion storage. v. 7, n. 4, p. 1749-1755, 2019.
- 75 ZHANG, L. et al. Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 2, p. 1400930, 2015. ISSN 1614-6832.
- 76 LEE, J. H. et al. Metal-Organic Framework Cathodes Based on a Vanadium Hexacyanoferrate Prussian Blue Analogue for High-Performance Aqueous Rechargeable Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 2, p. 1601491, 2017. ISSN 1614-6832.
- 77 TANG, Y. et al. High-performance manganese hexacyanoferrate with cubic structure as superior cathode material for sodium-ion batteries. v. 30, n. 10, p. 1908754, 2020. ISSN 1616-301X.
- 78 WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nature Communications**, v. 2, p. 550, 11/22/online 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1563>.
- 79 OHKOSHI, S.-I. et al. Humidity-induced magnetization and magnetic pole inversion in a cyano-bridged metal assembly. **Nature materials**, v. 3, n. 12, p. 857, 2004. ISSN 1476-4660.
- 80 KARYAKIN, A. A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001. ISSN 1040-0397.
- 81 LIU, N. et al. Nanomaterials for electrochemical energy storage. v. 9, p. 323-350, 2014. ISSN 2095-0462.
- 82 WU, X. et al. Hydrous nickel-iron Turnbull's blue as a high-rate and low-temperature proton electrode. v. 12, n. 8, p. 9201-9208, 2020. ISSN 1944-8244.
- 83 YANG, J. et al. Vanadium hexacyanoferrate Prussian blue analogs for aqueous proton storage: excellent electrochemical properties and mechanism insights. v. 20, n. 2, p. 2305386, 2024. ISSN 1613-6810.
- 84 WU, X. et al. Diffusion-free Grotthuss topochemistry for high-rate and long-life proton batteries. v. 4, n. 2, p. 123-130, 2019. ISSN 2058-7546.
- 85 POPOV, I. et al. Search for a Grotthuss mechanism through the observation of proton transfer. v. 6, n. 1, p. 77, 2023. ISSN 2399-3669.
- 86 WOLKE, C. T. et al. Spectroscopic snapshots of the proton-transfer mechanism in water. v. 354, n. 6316, p. 1131-1135, 2016. ISSN 0036-8075.

- 87 DECOURSEY, T. E. J. P. R. Voltage-gated proton channels and other proton transfer pathways. 2003.
- 88 KREUER, K.; WEPPNER, W.; RABENAU, A. J. M. R. B. Proton conduction in zeolites. v. 17, n. 4, p. 501-509, 1982. ISSN 0025-5408.
- 89 KREUER, K.; WEPPNER, W.; RABENAU, A. J. S. S. I. Investigation of proton-conducting solids. v. 3, p. 353-358, 1981. ISSN 0167-2738.
- 90 MENDES, J. O. D. S. **Estudos físico-químicos da eletroinserção de íons em hexacianoferratos aplicados a baterias recarregáveis.** 2017. 104 (Mestrado). Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte.
- 91 COSTA, L. A. C. Estudos físico-químicos e desenvolvimento de baterias de inserção de prótons. 2020.
- 92 YANG, J. et al. Large-scale synthesis of Berlin Green Fe [Fe (CN) 6] microcubic crystals. v. 6, n. 11, p. 2438-2440, 2006. ISSN 1528-7483.
- 93 ZHENG, X.-J. et al. Growth of Prussian blue microcubes under a hydrothermal condition: possible nonclassical crystallization by a mesoscale self-assembly. v. 111, n. 12, p. 4499-4502, 2007. ISSN 1932-7447.
- 94 COSTA, D. A. S. Desenvolvimento e estudo de óxidos de manganês lítio e carbonatos fosfatos obtidos por métodos solvotérmicos assistidos por micro-ondas para aplicação em baterias recarregáveis. 2019.
- 95 BOLDT, I. S. **Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe: Um estudo aplicado à armazenagem de energia em baterias recarregáveis.** 2015. 100 (Mestrado) Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte.
- 96 REDDY, T. B. **Linden's handbook of batteries.** McGraw-hill New York, 2011.
- 97 BARD, A. J. et al. **Electrochemical methods: fundamentals and applications.** wiley New York, 1980.
- 98 ELGRISHI, N. M. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, 2017. ISSN 0021-9584.
- 99 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-valence conducting electrodes and application to the system Li₃Sb. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124, n. 10, p. 1569-1578, 1977. ISSN 0013-4651.
- 100 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 297-308, 1977. ISSN 0022-4596.

- 101 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Electrochemical methods for determining kinetic properties of solids. **Annual Review of Materials Science**, v. 8, n. 1, p. 269-311, 1978. ISSN 0084-6600.
- 102 YOUNG, R. J. T. R. M. Introduction to the Rietveld method. p. 1-38, 1993.
- 103 TOBY, B. H. J. P. D. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , v. 21, n. 1, p. 67-70, 2006. ISSN 1945-7413.
- 104 HU, M. et al. Synthesis of Prussian blue nanoparticles with a hollow interior by controlled chemical etching. v. 4, n. 51, p. 984-988, 2012. ISSN 1433-7851.
- 105 JANCY SOPHIA, S.; DEVI, S.; PANDIAN, K. J. I. A. C. Hexacyanoferrate-Decorated Titania Nanotube: CoHCF@ TNTModified GCE as an Electron TransferMediator for the Determination of Hydrazine inWater Samples. v. 2012, 2012. ISSN 2090-732X.
- 106 NAKAMOTO, K. J. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. 1970.
- 107 OJWANG, D. O. et al. Structure characterization and properties of K-containing copper hexacyanoferrate. v. 55, n. 12, p. 5924-5934, 2016. ISSN 0020-1669.
- 108 SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts.** John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0470093072.
- 109 TSIAFOULIS, C. G.; TRIKALITIS, P. N.; PRODRAMIDIS, M. I. J. E. C. Synthesis, characterization and performance of vanadium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H₂O₂. v. 7, n. 12, p. 1398-1404, 2005. ISSN 1388-2481.
- 110 YANG, T. et al. Tailored manganese hexacyanoferrate/graphene oxide nanocomposites: One-pot facile synthesis and favorable capacitance behavior for supercapacitors. v. 31, p. 2720-2728, 2020. ISSN 0957-4522.
- 111 NI, G. et al. Tuning the electrochemical stability of zinc hexacyanoferrate through manganese substitution for aqueous zinc-ion batteries. v. 4, n. 1, p. 602-610, 2020. ISSN 2574-0962.
- 112 PHADKE, S.; MYSYK, R.; ANOUTI, M. J. J. O. E. C. Effect of cation (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) in aqueous electrolyte on the electrochemical redox of Prussian blue analogue (PBA) cathodes. v. 40, p. 31-38, 2020. ISSN 2095-4956.
- 113 MANTHIRAM, A.; GOODENOUGH, J. J. J. O. P. S. Lithium insertion into Fe₂(SO₄)₃ frameworks. v. 26, n. 3-4, p. 403-408, 1989. ISSN 0378-7753.
- 114 SIRISOPANAPORN, C. et al. Dependence of Li₂FeSiO₄ electrochemistry on structure. v. 133, n. 5, p. 1263-1265, 2011. ISSN 0002-7863.
- 115 LINDEN, D. **Handbook of batteries.** Fuel and energy abstracts, 1995. 265 p.

- 116 ZHANG, X. et al. Copper hexacyanoferrate as ultra-high rate host for aqueous ammonium ion storage. v. 421, p. 127767, 2021. ISSN 1385-8947.
- 117 GORLIN, M. et al. Aging and charge compensation effects of the rechargeable aqueous zinc/copper hexacyanoferrate battery elucidated using In situ X-ray techniques. v. 13, n. 50, p. 59962-59974, 2021. ISSN 1944-8244.
- 118 ALLART, D.; MONTARU, M.; GUALOUS, H. J. J. O. T. E. S. Model of lithium intercalation into graphite by potentiometric analysis with equilibrium and entropy change curves of graphite electrode. v. 165, n. 2, p. A380-A387, 2018. ISSN 0013-4651.
- 119 JIE, S. et al. Removal of Interstitial H₂O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery. 2015. ISSN 1520-5126.
- 120 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li₃Sb. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124, n. 10, p. 1569-1578, 1977. ISSN 0013-4651.
- 121 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 297-308, 1977. ISSN 0022-4596.
- 122 MONTORO, L.; ROSOLEN, J. The role of structural and electronic alterations on the lithium diffusion in Li_xCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂. **Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA**, v. 49, p. 3243-3249, 08/01 2004.
- 123 BRUCE, P. G. **Solid state electrochemistry**. Cambridge university press, 1997. ISBN 0521599490.
- 124 BERGHOUT, S. **The Einstein Smoluchowski equation in the one dimensional exclusion process**. 2013.
- 125 BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. Ion transport in solutions. In: (Ed.). **Modern electrochemistry**: Springer, 1970. p.287-460.
- 126 DECOURSEY, T. E. Voltage-gated proton channels and other proton transfer pathways. **Physiological reviews**, v. 83, n. 2, p. 475-579, 2003. ISSN 1522-1210.
- 127 LAAGE, D.; HYNES, J. T. Do more strongly hydrogen-bonded water molecules reorient more slowly? **Chemical Physics Letters**, v. 433, n. 1-3, p. 80-85, 2006. ISSN 0009-2614.
- 128 KREUER, K. D.; RABENAU, A.; WEPPNER, W. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 21, n. 3, p. 208-209, 1982. ISSN 0570-0833.

- 129 KREUER, K.; WEPPNER, W.; RABENAU, A. Investigation of proton-conducting solids. **Solid State Ionics**, v. 3, p. 353-358, 1981. ISSN 0167-2738.
- 130 PRIVALOV, A. et al. Isotope Effect on Diffusion in Nafion Studied by NMR Diffusometry. **Applied Magnetic Resonance**, 10/26 2019.
- 131 KREUER, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610-641, 1996/01/01 1996. ISSN 0897-4756. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm950192a>.
- 132 KREUER, K. D. On the complexity of proton conduction phenomena. **Solid State Ionics**, v. 136-137, p. 149-160, 2000/11/02/ 2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273800003015>.
- 133 GERONOV, Y.; TOMOV, T.; GEORGIEV, S. J. J. O. A. E. Mössbauer spectroscopy investigation of the iron electrode during cycling in alkaline solution. v. 5, p. 351-358, 1975. ISSN 0021-891X.
- 134 SAKAI, Y.; ARIYOSHI, K.; OHZUKU, T. **In situ 57 Fe Mössbauer Investigation of Solid-State Redox Reactions of Lithium Insertion Electrodes for Advanced Batteries**. Industrial Applications of the Mössbauer Effect: Proceedings of ISIAME 2000 held in Virginia Beach, USA, 13–18 August 2000: Springer, 2002. 67-76 p.
- 135 FIERRO, C. et al. Electrochemistry of iron oxides: an in situ Moessbauer study. v. 91, n. 27, p. 6579-6581, 1987. ISSN 0022-3654.
- 136 KUMAR, A.; YUSUF, S.; KELLER, L. J. P. R. B. Structural and magnetic properties of Fe [Fe (C N) 6]· 4 H 2 O. v. 71, n. 5, p. 054414, 2005.
- 137 WOJDEŁ, J. C. et al. Prediction of half-metallic conductivity in Prussian Blue derivatives. v. 19, n. 14, p. 2032-2036, 2009.
- 138 HONG, J. H. et al. Lithium ion storage mechanism exploration of copper selenite as anode materials for lithium-ion batteries. v. 827, p. 154309, 2020. ISSN 0925-8388.
- 139 SHAOJUN, D.; FENGBIN, L. J. J. O. E. C.; ELECTROCHEMISTRY, I. Researches on chemically modified electrodes: Part XV. Preparation and electrochromism of the vanadium hexacyanoferrate film modified electrode. v. 210, n. 1, p. 31-44, 1986. ISSN 0022-0728.
- 140 LI, N. et al. Nickel hexacyanoferrate nanoparticles anchored to multiwalled carbon nanotubes with a grafted poly (4-vinylpyridine) linker for electrically switched ion exchange. v. 72, p. 150-156, 2012. ISSN 0013-4686.
- 141 NAI, J.; ZHANG, J.; LOU, X. W. D. J. C. Construction of single-crystalline Prussian blue analog hollow nanostructures with tailorable topologies. v. 4, n. 8, p. 1967-1982, 2018. ISSN 2451-9294.

- 142 MA, L. et al. Achieving high-voltage and high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery by incorporating two-species redox reaction. v. 9, n. 45, p. 1902446, 2019. ISSN 1614-6832.
- 143 YOKOYAMA, T. et al. Local structure of a trapped photoexcited state of a Fe-Co cyanide studied by x-ray-absorption fine-structure spectroscopy. v. 60, n. 13, p. 9340, 1999.
- 144 WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. J. N. C. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. v. 2, n. 1, p. 550, 2011. ISSN 2041-1723.
- 145 SIPERKO, L. M.; KUWANA, T. J. J. O. T. E. S. Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films: I. Cupric hexacyanoferrate. v. 130, n. 2, p. 396, 1983. ISSN 1945-7111.
- 146 NEFF, V. D. J. J. O. T. E. S. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. v. 125, n. 6, p. 886, 1978. ISSN 1945-7111.
- 147 MCCARGAR, J. W.; NEFF, V. D. J. T. J. O. P. C. Thermodynamics of mixed-valence intercalation reactions: the electrochemical reduction of Prussian blue. v. 92, n. 12, p. 3598-3604, 1988. ISSN 0022-3654.
- 148 STILWELL, D.; PARK, K.; MILES, M. J. J. O. A. E. Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films. v. 22, p. 325-331, 1992. ISSN 0021-891X.
- 149 KANEKO, M.; OKADA, T. J. J. O. E. C.; ELECTROCHEMISTRY, I. A secondary battery composed of multilayer Prussian Blue and its reaction characteristics. v. 255, n. 1-2, p. 45-52, 1988. ISSN 0022-0728.
- 150 ZHANG, L. et al. Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System. v. 5, n. 2, 2015. ISSN 1614-6832.
- 151 NI, G. et al. Instability of Zinc Hexacyanoferrate Electrode in an Aqueous Environment: Redox-Induced Phase Transition, Compound Dissolution, and Inhibition. v. 3, n. 5, p. 798-804, 2016. ISSN 2196-0216.
- 152 LE PHAM, P. N. et al. Prussian blue analogues for potassium-ion batteries: insights into the electrochemical mechanisms. v. 11, n. 6, p. 3091-3104, 2023.
- 153 GEBERT, F. et al. Epitaxial nickel ferrocyanide stabilizes Jahn–Teller distortions of manganese ferrocyanide for sodium-ion batteries. v. 133, n. 34, p. 18667-18674, 2021. ISSN 0044-8249.
- 154 WU, X. et al. Vacancy-free Prussian blue nanocrystals with high capacity and superior cyclability for aqueous sodium-ion batteries. v. 1, n. 3, p. 188-193, 2015. ISSN 2199-692X.

- 155 IVANOV, V. D. J. J. O. S. S. E. Electrochemical properties of (Co, Fe) CN, cobaltous Prussian blue analogue. v. 27, n. 9, p. 2419-2432, 2023. ISSN 1432-8488.
- 156 CANTO-AGUILAR, E. J. et al. Effect of the external metal on the electrochemical behavior of $M_3 [Co(CN)_6]_2$ (M: Co, Ni, Cu, Zn), towards their use as anodes in potassium ion batteries. v. 371, p. 137828, 2021. ISSN 0013-4686.
- 157 GAVRIEL, B. et al. Aqueous proton batteries based on acetic acid solutions: mechanistic insights. v. 31, p. 101189, 2023. ISSN 2468-6069.
- 158 GAO, C. et al. Coexistence of two coordinated states contributing to high-voltage and long-life Prussian blue cathode for potassium ion battery. v. 431, p. 133926, 2022. ISSN 1385-8947.
- 159 PENG, F. et al. Enhanced electrochemical performance of sodium manganese ferrocyanide by $Na_3(VOPO_4)_2F$ coating for sodium-ion batteries. v. 11, n. 41, p. 37685-37692, 2019. ISSN 1944-8244.

**APÊNDICE I - MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS ÓXIDOS DOS METAIS
DETERMINADOS PELA FRX PARA OS COMPOSTOS ESTUDADOS**

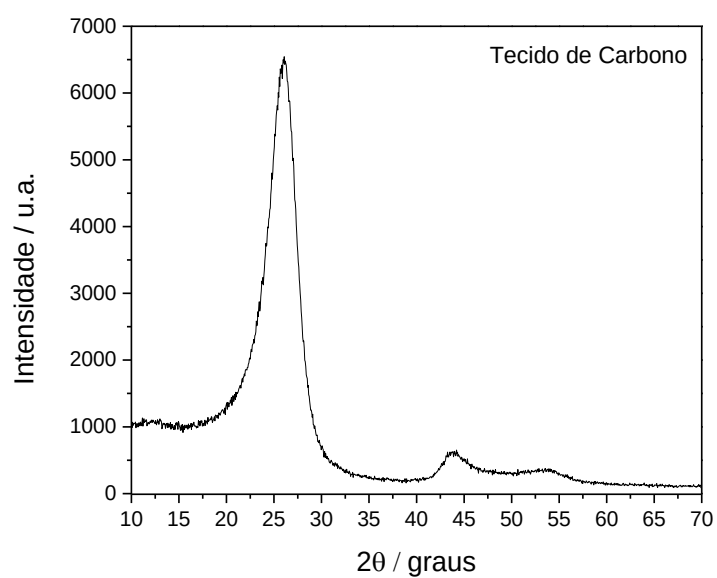
Materiais	Porcentagem em massa/ %			
	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	<u>CuO</u>	V ₂ O ₅
<u>CuHCF</u>	3,60 ± 0,09	31,70 ± 0,05	64,70 ± 0,05	-
CuHCF.120	3,30 ± 0,05	30,30 ± 0,05	66,4 ± 0,1	-
CuHCF.150	5,00 ± 0,09	30,0 ± 0,4	65,0 ± 0,5	-
VOHCF	2,60 ± 0,05	34,2 ± 0,1	-	63,2 ± 0,5
VOHCF.120	5,5 ± 0,2	33,5 ± 0,2	-	61,0 ± 0,2
VOHCF.150	7,10 ± 0,08	34,1 ± 0,1	-	58,80 ± 0,05

Materiais	Porcentagem em massa/ %					
	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	<u>ZnO</u>	Co ₂ O ₃	<u>NiO</u>	<u>MnO</u>
<u>ZnHCF</u>	7,40 ± 1,05	30,9 ± 0,6	61,7 ± 0,5	-	-	-
<u>MnHCF</u>	35,8 ± 1,9	31,2 ± 2,0	-	-	-	33,0 ± 0,3
<u>CoHCF</u>	23,1 ± 0,1	33,1 ± 0,1	-	43,8 ± 0,2	-	-
<u>NiHCF</u>	21,1 ± 1,3	34,8 ± 0,3	-	-	44,1 ± 0,9	-

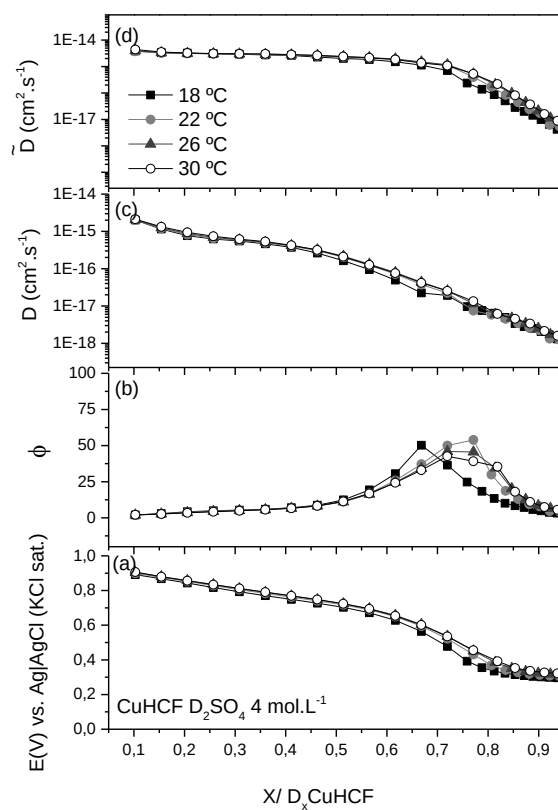
**APÊNDICE II - COMPOSTOS HCF'S ESTUDADOS COM SUAS RESPECTIVAS
FÓRMULAS QUÍMICAS, MASSA MOLAR E CAPACIDADE TEÓRICA
DETERMINADAS**

 Materiais	Fórmula Química	Massa Molar (g mol⁻¹)	Capacidade Teórica (mAh g⁻¹)
ZnHCF	$K_{0,39}Zn_2[Fe(CN)_6].0,54H_2O$	367,52	72,92
MnHCF	$K_2Mn_{1,2}[Fe(CN)_6].0,17H_2O$	358,94	74,66
CoHCF	$K_{1,2}Co_{1,3}[Fe(CN)_6].H_2O$	353,34	75,85
NiHCF	$KNi_{1,3}[Fe(CN)_6].2,7H_2O$	375,83	71,31
CuHCF	$K_{0,19}Cu_{2,1}[Fe(CN)_6].4,7H_2O$	437,33	61,28
CuHCF.120	$K_{0,18}Cu_{2,2}[Fe(CN)_6].3,4H_2O$	419,88	63,83
CuHCF.150	$K_{0,28}Cu_{2,2}[Fe(CN)_6].2,1H_2O$	400,38	66,94
VOHCF	$K_{0,13}(VO)_{1,6}[Fe(CN)_6].3,7H_2O$	390,63	68,61
VOHCF.120	$K_{0,27}(VO)_{1,6}Fe(CN)_6.2,5H_2O$	374,48	71,56
VOHCF.150	$K_{0,35}(VO)_{1,5}Fe(CN)_6.2,2H_2O$	365,51	73,32

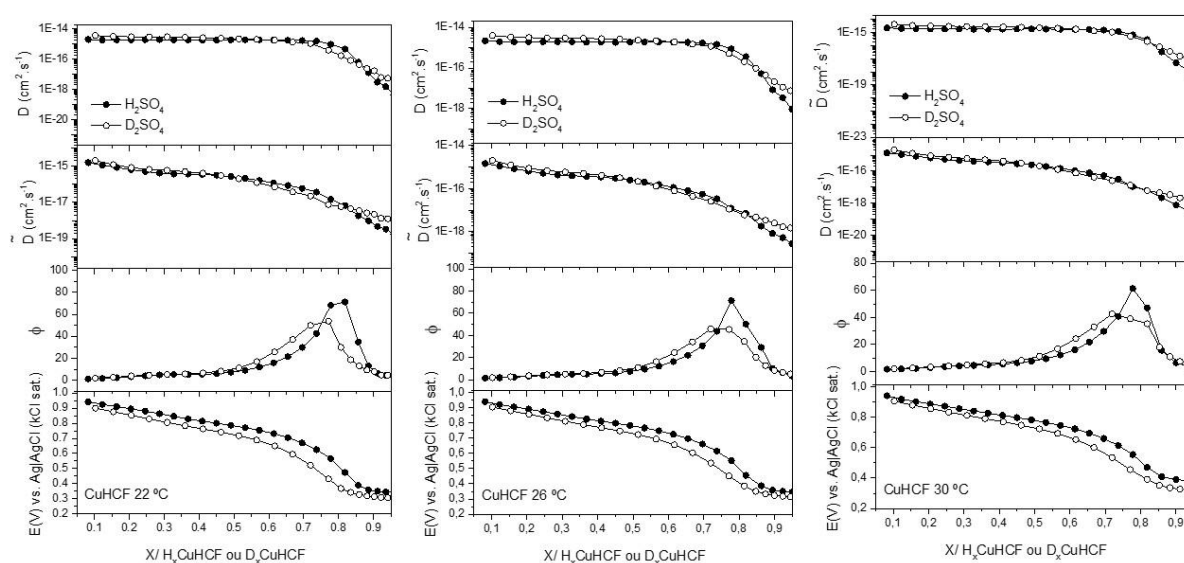
APÊNDICE III - RESULTADO OBTIDO POR DRX OBTIDO PARA O TECIDO DE CARBONO UTILIZADO NO PREPARE DOS ELETRODOS ANALISADOS



APÊNDICE IV - (a) CURVA DE POTENCIAL TERMODINÂMICO, (b) FATOR TERMODINÂMICO (Φ), (c) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO (D) e (d) COEFICIENTE DE DIFUSÃO ($\tilde{D}$), PARA O PROCESSO DE INSERÇÃO DE ÍONS D^+ NO ELETRODO DE CUHCF EM SOLUÇÃO DE D_2SO_4 4 MOL L^{-1} .



APÊNDICE V - (A) CURVA DE POTENCIAL TERMODINÂMICO, (B) FATOR TERMODINÂMICO (Φ), (C) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO (D) E (D) COEFICIENTE DE DIFUSÃO ($\tilde{D}$), PARA O PROCESSO DE INSERÇÃO DE ÍONS H^+ E D^+ NO ELETRODO DE CUHCF, EM SOLUÇÕES DE, RESPECTIVAMENTE, H_2SO_4 E D_2SO_4 4 MOL L^{-1} , PARA AS TEMPERATURAS DE 22, 26 E 30°C.

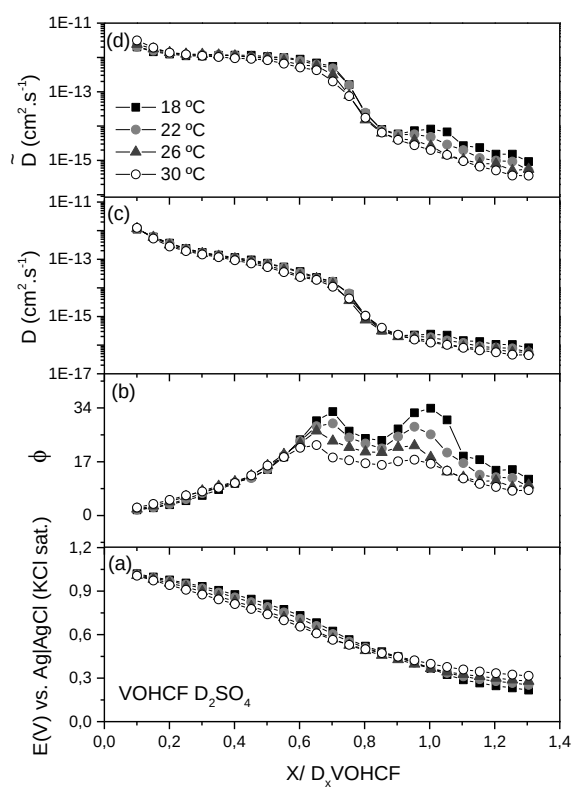


**APÊNDICE VI - PARÂMETROS HIPERFINOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA
MÖSSBAUER PARA O MATERIAL DE CUHCF**

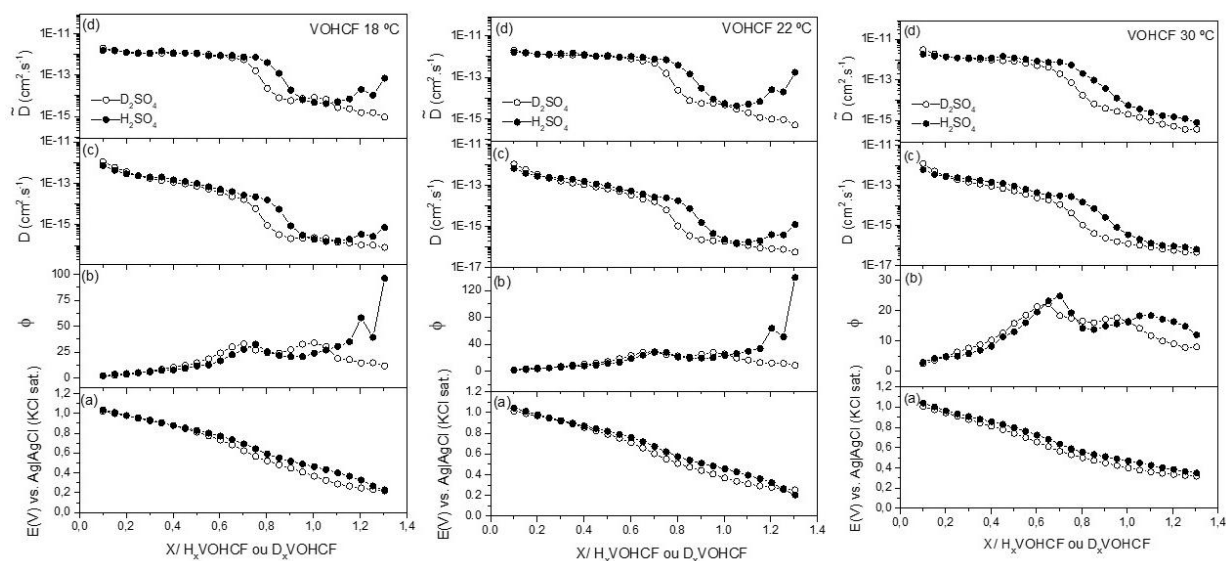
Amostra	Estado de oxidação	δ ($\pm 0,05$) mm/s	ΔE_q ($\pm 0,05$) mm/s	Γ ($\pm 0,05$) mm/s	Área (± 1) %
a. CuHCF	Fe^{2+} (LS)	-0,10	0,15	0,31	100
b. Eletrodo não ciclado	Fe^{2+} (LS)	-0,11	0,16	0,32	100
c. 1,0 V	Fe^{2+} (LS)	-0,16	0,16	0,31	9
	Fe^{3+} (HS)	-0,16	0,40	0,31	91
d. 0,5 V	Fe^{2+} (LS)	-0,12	0,16	0,26	92
	Fe^{3+} (HS)	-0,15	0,41	0,21	8
e. 0,1 V	Fe^{2+} (LS)	-0,11	0,21	0,31	100
f. 1,0 V	Fe^{2+} (LS)	-0,15	0,16	0,32	11
	Fe^{3+} (HS)	-0,16	0,41	0,32	89

Deslocamento isomérico relativo ao α -Fe (δ), desdobramento quadrupolar (ΔE_q), largura de linha à meia altura (Γ) e da área espectral para todos os compostos analisados. LS refere-se aos estados de baixo-spin e HS aos estados de alto-spin.

APÊNDICE VII - (a) CURVA DE POTENCIAL TERMODINÂMICO, (b) FATOR TERMODINÂMICO (Φ), (c) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO (D) e (d) COEFICIENTE DE DIFUSÃO QUÍMICA ($\tilde{D}$), PARA O PROCESSO DE INSERÇÃO DE ÍONS D^+ NO ELETRODO DE VOHCF, EM SOLUÇÃO DE D_2SO_4 6 MO L^{-1} .



APÊNDICE VIII - (A) CURVA DE POTENCIAL TERMODIÂNICO, (B) FATOR TERMODINÂMICO (Φ), (C) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO, (D) E (D) COEFICIENTE DE DIFUSÃO QUÍMICA ($\tilde{D}$), PARA A O PROCESSO DE INSERÇÃO DE ÍONS H^+ E D^+ NO ELETRODO DE VOHCF, EM SOLUÇÕES DE, RESPECTIVAMENTE, H_2SO_4 E D_2SO_4 6 MOL L^{-1} , PARA AS TEMPERATURAS DE 18, 22 E 30°C.



**APÊNDICE IX - PARAMÊTROS HIPERFINOS OBTIDOS RÂMETROS
HIPERFINOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER PARA O
MATERIAL DE VOHCF**

Amostra	Estado de oxidação	δ ($\pm 0,05$)	$\Delta E_q(\pm 0,05)$	Γ ($\pm 0,05$)	Área (± 1)
		mm/s	mm/s	mm/s	%
a) VOHCF	Fe ²⁺ (LS)	-0,12	0,11	0,33	100
b) Eletrodo não ciclado	Fe ²⁺ (LS)	-0,12	0,13	0,31	100
c) 0,0 V	Fe ²⁺ (LS)	-0,13	0,09	33	86
	Fe ³⁺ (HS)	0,14	0,49	30	14
d) 1,25 V	Fe ²⁺ (LS)	-0,11	0,13	0,30	80
	Fe ³⁺ (HS)	0,12	0,48	0,30	20

Deslocamento isomérico relativo ao α -Fe (δ), desdobramento quadrupolar (ΔE_q), largura de linha à meia altura (Γ) e da área espectral para todos os compostos analisados. LS refere-se aos estados de baixo-spin e HS aos estados de alto-spin.

**APÊNDICE X - PARÂMETROS HIPERFINOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA
MÖSSBAUER PARA OS MATERIAIS DE ZNHCF, COHCF, NIHCF E MNHCF**

Amostra	Estado de oxidação	δ ($\pm 0,05$)	ΔE_q ($\pm 0,05$)	Γ ($\pm 0,05$)	Área (± 1)
		mm/s	mm/s	mm/s	%
CoHCF	Fe ²⁺ (LS)	-0,11	0,14	0,30	77
	Fe ³⁺ (HS)	-0,10	0,56	0,30	23
ZnHCF	Fe ²⁺ (LS)	-0,13	0,08	0,29	100
MnHCF	Fe ²⁺ (LS)	-0,11	0,09	0,29	100
NiHCF	Fe ²⁺ (LS)	-0,10	0,09	0,30	100

Deslocamento isomérico relativo ao α -Fe (δ), desdobramento quadrupolar (ΔE_q), largura de linha à meia altura (Γ) e da área espectral para todos os compostos analisados. LS refere-se aos estados de baixo-spin e HS aos estados de alto-spin.