

**Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química**

Isabel Sager Boldt

Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe:

Um estudo aplicado à armazenagem de energia em baterias recarregáveis

Belo Horizonte

2015

UFMG/ICEx/DQ.1111
D.611

Isabel Sager Boldt

Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe:

Um estudo aplicado à armazenagem de energia em baterias recarregáveis

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

Belo Horizonte

2015

B687i Boldt, Isabel Sager
2015 Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe
D [manuscrito] : um estudo aplicado à armazenagem de
energia em baterias recarregáveis / Isabel Sager
Boldt. 2015.
[xiv], 87 f. : il.

Orientador: Luciano Andrey Montoro.

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

1. Físico-Química - Teses 2. Baterias de lítio -
Teses 3. Mossbauer, Espectroscopia de - Teses 4.
Eletroquímica - Teses I. Montoro, Luciano Andrey,
Orientador II. Título.

CDU 043



**"Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe: Um estudo aplicado à
armazenagem de energia em baterias recarregáveis"**

Isabel Sager Boldt

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Luciano Andrey Montoro - Orientador
UFMG

Prof. Rubén Dario Sinisterra Millán
UFMG

Prof. Tulio Matencio
UFMG

Belo Horizonte, 28 de agosto de 2015.

“Time waits for nobody
We all must plan our hopes together
Or we'll have no more future at all
Time waits for nobody”
Time – Freddie Mercury
(Dave Clark e Jeff Daniels)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Professor Luciano Andrey Montoro por ter me aceitado como sua primeira aluna de pós-graduação, aceitado o desafio de mudar um pouco da cabeça de química teórica que eu tinha da graduação e ter me ensinado tantas coisas novas. Não posso deixar de agradecer pelo imenso apoio dado no fim dessa etapa. Por deixar o clima sempre leve, mesmo com algum percalço. Só tenho a agradecer.

Agradeço a Deus.

Agradeço a todos que fizeram parte de algum pedacinho dessa minha caminhada durante o mestrado. Sou agradecida por ter feito diversos amigos nesse período e todos tiveram sua parte no meu engrandecimento e autoconhecimento, tanto como química, como pessoa.

Professores, amigos do laboratório e do DQ. Agradeço pela disposição de me ajudar sempre que necessário. Sejam análises, uma interpretação aqui e acolá, uma mãozinha no laboratório pra carregar aquele negócio pesado que não tem nome, pra tomar um cafezinho ou jogar uma conversa fora carregada de bobeira.

Em especial ao Jose Domingos Ardisson (CDTN) pelas análises de Mössbauer, à professora Clésia Cristina Nascentes pelas análises de AAS e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais) em Campinas / SP, pelo uso do Laboratório de Microscopia Eletrônica para as análises por TEM.

Minha família. Por entender os sumiços, ficar feliz pelas conquistas nessa estrada cheia de buracos e quebra-molas, pelas comidas e bebidas reconfortantes.

Amigos de infância e da adolescência. Por me tirarem da tristeza, por me fazerem dançar por aí e não me enfurnar em casa. E aprender a cozinhar pratos vegetarianos.

Família Covilhãense. Pelos encontros de gordices, passeios, risadas e saudosismos pela nossa Covicity, que sempre deixam a vida mais doce e mais leve.

Amigas do ballet. Obrigada por me développer, mesmo eu estando com uma cara demi plié. Por darem suporte aos meus acessos de besteiro e sonhos malucos.

Amigos da vida. Pelos encontros e saídas aleatórias, por me mostrarem novidades musicais, por darem aquela sambadinha, pelas risadas gostosas... Ai, aqui tem tanta gente que nem posso falar mais. Daqui a pouco isso fica maior que a dissertação toda!

Obrigada!

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de hexacianoferratos de Cu-Fe em reações de eletroinserção de íons lítio (Li^+) e sódio (Na^+) em meio aquoso, de maneira a avaliar a possibilidade de aplicação em baterias recarregáveis. Os sistemas estudados foram caracterizados quanto as suas propriedades composicionais, estruturais, morfológicas e eletrônicas, utilizando-se as técnicas de espectroscopia de absorção atômica, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Mössbauer. Técnicas eletroquímicas foram utilizadas para se avaliar o desempenho energético em reações de inserção iônica, bem como para o estudo de mecanismos reacionais e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos nas reações. Os materiais preparados apresentam uma estequiometria $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_{3-x}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde os valores de x correspondem a 3,00; 2,60; 2,38 e 1,09. Os compostos nanoestruturados obtidos se encontram numa estrutura cúbica de face centrada Fm-3m típica de materiais análogos ao azul da Prússia, com uma faixa de tamanho médio de partículas entre 8 – 15 nm. As caracterizações eletroquímicas dos dispositivos mostraram que os materiais de melhor desempenho energético apresentam valores de capacidade da ordem de 60 – 80 mA.h.g^{-1} (na inserção de íons Na^+) e de 90 – 120 mA.h.g^{-1} (na inserção de íons Li^+), em taxas de carga/descarga de $C/2$ a $20C$. A variação de potencial entre os estados carregado e descarregado ficou em torno de 0,5V, um valor bastante adequado. Resultados obtidos em estudos eletroquímicos in-situ, associados à espectroscopia Mössbauer, permitiram uma melhor compreensão dos processos de transferência de elétrons em pares redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ alto-spin, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ baixo-spin e $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, durante o processo de descarga do dispositivo. Foi ainda possível inferir a ocorrência de um efeito de cruzamento de spin (*'spin crossover'*) entre os estados Fe^{II} alto-spin e baixo-spin induzido pela perda das distorções de Jahn-Teller no Cu^{I} . Assim, foi possível demonstrar que o sistema estudado é uma classe promissora de materiais para aplicação em baterias de inserção iônica; sendo um sistema de baixo custo e seguro, em função dos materiais envolvidos e do uso de eletrólitos não inflamáveis. Os estudos realizados levaram a uma melhor compreensão do comportamento físico-químico no processo de descarga; contribuindo de maneira relevante para o entendimento desta classe de materiais e fornecendo informações para o futuro desenvolvimento de novos materiais com melhor desempenho energético em dispositivos de armazenagem de energia.

Palavras-chave: Baterias Recarregáveis, Inserção Iônica, Hexacianoferratos, Espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

Ionic insertion in Cu-Fe hexacyanoferrates:

an applied study to energy storage on rechargeable batteries

This work presents the study of Cu-Fe hexacyanoferrates applied to rechargeable ion batteries operating in aqueous electrolytes under Na^+ ou Li^+ electroinsertion. The analyzed materials were characterized by atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Mössbauer spectroscopy techniques in order to infer composition, morphology as well as structural and electronic properties. Electrochemical techniques were applied to evaluate energy properties, such as energy capacity and discharge rate and to calculate kinetic and thermodynamic parameters. The as-prepared nanostructured materials, $\text{Cu}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{3-x}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where x correspond to 3.00, 2.60, 2.38 and 1.09) presented a typical face-centered cubic Fm-3m crystalline structure with an average particle size ranging from 8 to 15 nm. Electrochemical characterizations showed good values of energy capacities even when high rates were applied. More specifically, the best results were 60 – 80 mA.h.g^{-1} (Na^+ insertion) and 90 – 120 mA.h.g^{-1} (Li^+ insertion) under discharge rates from C/2 to 20C. In addition, Mössbauer spectroscopy coupled to *in-situ* electrochemical experiments was applied to investigate electronic properties under a discharge process (Na^+ insertion). A charge transfer associated to different redox pairs, high spin $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, low spin $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, and $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ were evidenced. A spin crossover process between high spin and low spin states was also observed at the Fe^{II} electronic state. These results confirmed that this class of material is a promising low-cost safety technology for rechargeable ion batteries based on aqueous electrolytes. Our findings will also contribute to the development of new advanced materials with improved energy properties.

Key-words: Rechargeable batteries, Ionic Insertion, Hexacyanoferrates, Mössbauer Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Gráfico de densidade de potência vs. densidade de energia para diferentes tipos de dispositivos de armazenagem de energia disponíveis comercialmente. As baterias de lítio se posicionam em uma região correspondente a uma alta densidade de energia e moderada densidade de potência..... 2
- Figura 2. Ilustração referente à localização geográfica das principais reservas de lítio conhecidas e o respectivo percentual em relação às reservas mundiais. Fonte: A. Julião. O deserto de US\$ 1 trilhão. 3
- Figura 3. Representação da abundância de elementos na crosta terrestre [7]. 3
- Figura 4. Ilustração esquemática de uma bateria recarregável de íons lítio, utilizando um cátodo de LiCoO_2 e ânodo de grafite (Li_xC_6), e as suas reações de carga e descarga. Adaptado de [12]. 5
- Figura 5. Ilustração com as estruturas dos compostos LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e LiFePO_4 , onde são evidenciadas as posições ocupadas pelos íons Li^+ (em verde). Nestas representações observa-se a dimensionalidade difusional (2D, 3D e 1D) característica de cada tipo de estrutura. Adaptada de [12]..... 7
- Figura 6. Ilustração representativa de uma estrutura de bandas de um sólido cristalino. Adaptado de [13]. 8
- Figura 7. Ilustração dos níveis de energia envolvidos em uma bateria de íons lítio. Adaptada de [16]..... 10
- Figura 8. Ilustração indicativa dos potenciais característicos de materiais eletródicos típicos (cátodo e ânodo) utilizados em baterias de íons lítio, e suas respectivas capacidades de energia. Adaptada de [17].. 10
- Figura 9. Ilustração dos níveis de energia envolvidos em uma bateria com eletrólito aquoso. A região indicada como SEI, refere-se a chamada Interface de Eletrólito Sólido – ‘*Solid Electrolyte Interface*’. 11
- Figura 10. Diagrama de Pourbaix, representando a estabilidade eletroquímica da água em função do pH, e os potenciais redox característicos para diversos materiais em baterias de lítio e de sódio. A escala de potencial principal é mostrada em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). Adaptado de [22]..... 12
- Figura 11. Estrutura da célula unitária de compostos análogos ao azul da Prússia. Adaptado de [47]..... 14
- Figura 12. Estrutura da célula unitária de compostos análogos ao azul da Prússia em diferentes estados de oxidação, onde íons Na^+ equilibram as cargas ligando-se nos sítios intersticiais. 15
- Figura 13. Estrutura das células unitárias das diferentes representações para o azul da Prússia. Átomos em preto correspondem ao Fe^{II} no octaedro FeC_6 , átomos em vermelho ao Fe^{III} nos octaedros FeN_6 e átomos em azul ao Fe^{III} nos octaedros FeN_4O_2 . Adaptado de [48]..... 15
- Figura 14. Célula eletroquímica utilizada nas reações de eletroinserção iônica, onde estão indicados os eletrodos de trabalho (WE), contra-eletrodo (CE) e referência (RE, Ag/AgCl , 5M NaCl). 23
- Figura 15. Representação gráfica do procedimento utilizado na GITT. A aplicação de um pulso de corrente promove a inserção ou desinserção de pequenas quantidades de íons na estrutura do eletrodo. Após o tempo τ_1 de aplicação da corrente, essa é interrompida e o sistema é mantido em circuito aberto por um tempo τ_2 de relaxação. IR é a queda ôhmica no início da aplicação do pulso de corrente e no início da relaxação. ΔE_t é a mudança transiente total do potencial, desconsiderando a queda ôhmica IR , para uma corrente constante I_0 aplicada durante um período de tempo τ_1 . ΔE_s é a variação do potencial de equilíbrio

em relação ao potencial de equilíbrio do passo anterior, refletindo a variação real do potencial promovida pela aplicação da corrente.	26
Figura 16. Difrátogramas de Raios-X obtidos para amostras preparadas, onde a indexação de acordo com a estrutura Fm-3m (JCPDS 73-0689), cúbica de face centrada, é apresentada. As setas indicativas mostram a alteração na simetria da célula unitária em relação à Fm3m, podendo ser melhor analisada como Pm3m. 29	29
Figura 17. Difrátogramas de Raios-X das amostras $KCu^{II}-HCFe^{II}$ e $Cu^{II}100\%-HCFe^{III}$, onde o primeiro pode ser mais adequadamente indexado na fase de grupo espacial Pm-3m (JCPDS 70-0557).	31
Figura 18. Região selecionada dos difratogramas de raios-x das amostras $Cu^xFe^{3-x}[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$, onde a fração de Cu está expressa e porcentagem. A amostra $Cu^{0\%}$ corresponde ao $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$	32
Figura 19. Valores dos parâmetros de rede da célula unitária cúbica (Fm-3m) das amostras da série Cu-Fe ($Cu^xFe^{3-x}[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$). As barras de erro foram obtidas a partir dos desvios resultantes do cálculo pelo método dos mínimos quadrados. A linha tracejada guia um comportamento linear de acordo com a lei de Vegard. A tabela a direita mostra os raios iônicos para as prováveis espécies envolvidas. O número (VI) se refere ao estado de coordenação do íon, HS e LS indicam os estados alto-spin e baixo-spin.....	33
Figura 20. Diagrama de barras com o tamanho de partículas das amostras da série Cu-Fe, determinadas pelo método de Scherrer modificado.	35
Figura 21. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), operando em 300 kV, da amostra $Fe^{III}-HCFe^{II}$ ($Cu^{0\%}$). Imagens de (a-c) mostram nanopartículas típicas e representativas da amostra analisada, onde os círculos delimitam algumas das nanopartículas, de maneira a facilitar a visualização. (d) Transformada de Fourier (FFT - 'Fast Fourier Transform') da imagem mostrada em (c). No padrão obtido estão identificados os conjuntos de espaçamentos relativos aos planos cristalográficos (400), (220) e (200) da estrutura Fm-3m do composto estudado.	36
Figura 22. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodos de $Cu^{II}100\%$ em (a) $NaNO_3-1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e (b) $LiNO_3-1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e de $Cu^{II}87\%$ em (c) $NaNO_3-1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) $LiNO_3-1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, numa velocidade de varredura de 80 mV.s^{-1}	38
Figura 23. Resultado ilustrativo de uma curva de carga/descarga realizada entre os limites de potencial de 0V (estado mais reduzido) a 1,1V (estado mais oxidado), em diferentes taxas de corrente (C/2, C, 2C e 5C).	40
Figura 24. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos (a) $Cu^{II}100\%-HCFe^{III}$ e (b) $KCu^{II}-HCFe^{II}$, na faixa de potencial de 0 – 1,1 V. São apresentadas o primeiro ciclo obtidos em taxa C/2, e o quarto em taxa 1C, obtidos no eletrólito $NaNO_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	41
Figura 25. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos (a) $Cu^{II}36\%$ (b) $Cu^{II}80\%$, (c) $Cu^{II}87\%$ e (d) $Cu^{II}100\%$, na faixa de potencial de 0 – 1,1 V. São apresentadas o primeiro ciclo obtidos em taxa C/2, e o quarto em taxa 1C, obtidos no eletrólito $NaNO_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	42
Figura 26. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos da série Cu-Fe ^{III} , na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de $NaNO_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. É apresentado o quarto ciclo em taxa 1C.....	43
Figura 27. Valores de capacidades de carga (o) e descarga (●) em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 2C, 5C, 10C e 20C), na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de $NaNO_3 - 1,0$	

mol.L ⁻¹ , para os materiais (a) KCu ^{II} -HCFE ^{III} , (b) Cu ^{II} 100%-HCFE ^{III} , (c) Cu ^{II} 87%-HCFE ^{III} , (d) Cu ^{II} 80%-HCFE ^{III} , (e) Cu ^{II} 36%-HCFE ^{III}	44
Figura 28. Valores das capacidades médias de descarga nas diferentes taxas utilizadas; avaliadas na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de NaNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹	45
Figura 29. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos (a) Cu ^{II} 100%-HCFE ^{III} e (b) KCu ^{II} -HCFE ^{III} , na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V. São apresentadas o primeiro ciclo obtidos em taxa C/2, e o quarto em taxa 1C, obtidos no eletrólito LiNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹	46
Figura 30. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos (a) Cu ^{II} 36% (b) Cu ^{II} 80%, (c) Cu ^{II} 87% e (d) Cu ^{II} 100%, na faixa de potencial de 0 – 1,1 V. São apresentadas o primeiro ciclo obtidos em taxa C/2, e o quarto em taxa 1C, obtidos no eletrólito LiNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹	47
Figura 31. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos da série Cu-Fe ^{III} , na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de LiNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ . É apresentado o quarto ciclo em taxa 1C.	48
Figura 32. Valores de capacidades de carga (○) e descarga (●) em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 2C, 5C, 10C e 20C), na faixa de potencial de 0,1– 1,0 V em eletrólito de LiNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ , para os materiais (a) KCu ^{II} -HCFE ^{III} , (b) Cu ^{II} 100%-HCFE ^{III} , (c) Cu ^{II} 87%-HCFE ^{III} , (d) Cu ^{II} 80%-HCFE ^{III} , (e) Cu ^{II} 36%-HCFE ^{III}	49
Figura 33. Valores das capacidades médias de descarga nas diferentes taxas utilizadas; avaliadas na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V em eletrólito de LiNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹	50
Figura 34. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação dos dados de carga/descarga resultantes do quarto ciclo em taxa 1C, realizados na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de NaNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ . Os dados foram normalizados para uma intensidade similar.	51
Figura 35. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) referentes aos processos de oxidação (i.e. extração de íons) realizados na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de NaNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ . Os picos principais têm seus valores de potencial especificados, sendo ainda separados em três regiões qualitativamente estabelecidas.....	52
Figura 36. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) referentes aos processos de redução (i.e. inserção de íons) realizados na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de NaNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ . Os picos principais têm seus valores de potencial especificados, sendo ainda separados em três regiões qualitativamente estabelecidas.....	53
Figura 37. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação dos dados de carga/descarga resultantes do quarto ciclo em taxa 1C, realizados na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V em eletrólito de LiNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ . Os dados foram normalizados para uma intensidade similar.	55
Figura 38. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) referentes aos processos de oxidação (i.e. extração de íons) realizados na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V em eletrólito de LiNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ . Os picos principais têm seus valores de potencial especificados, sendo ainda separados em três regiões qualitativamente estabelecidas.....	56
Figura 39. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) referentes aos processos de redução (i.e. inserção de íons) realizados na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V em eletrólito de LiNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ . Os picos principais	

têm seus valores de potencial especificados, sendo ainda separados em três regiões qualitativamente estabelecidas.....	57
Figura 40. (a) e (b) Curvas galvanostáticas de carga/descarga (quarto ciclo em taxa 1C) obtidas para os compostos da série Cu-Fe ^{III} nos eletrólitos baseados em Li ⁺ e em Na ⁺ , e (c) e (d) valores das capacidades médias de descarga nas diferentes taxas utilizadas.....	58
Figura 41. Curvas de titulação galvanostática intermitente, onde se podem observar os sucessivos passos de polarização seguidos de relaxação em circuito aberto. A parte superior da curva mostra os pontos ao fim da relaxação, os quais definem a curva de potencial termodinâmico.....	60
Figura 42. (a) coeficiente de difusão química (\check{D}_{Na^+}), (b) coeficiente de autodifusão (D_{Na^+}), (c) fator termodinâmico (Φ) e (d) curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons Na ⁺ no eletrodo preparado com o composto Cu ^{II} 87%-HCFE ^{III}	64
Figura 43. (a) coeficiente de difusão química (\check{D}_{Na^+}), (b) coeficiente de autodifusão (D_{Na^+}), (c) fator termodinâmico (Φ) e (d) curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons Li ⁺ no eletrodo preparado com o composto Cu ^{II} 87%-HCFE ^{III}	67
Figura 44. (a) Imagem da célula eletroquímica dedicada a análises in-situ por espectroscopia Mössbauer, onde estão indicados os eletrodos utilizados (WE – eletrodo de trabalho, CE – contra-eletrodo, RE – referência), (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 x 100 mm), (c) Ilustração da montagem da célula eletroquímica no espectrômetro.....	70
Figura 45. Curvas galvanostáticas de carga/descarga com estados estacionários de potencial, registradas no estudo por espectroscopia Mössbauer in-situ. O processo foi realizado no eletrólito de NaNO ₃ – 1,0 mol.L ⁻¹ . As regiões indicadas correspondem aos períodos de coleta dos espectros.	71
Figura 46. Espectros Mössbauer coletados nos experimentos in-situ conduzidos com a amostra Cu ^{II} 87%-HCFE ^{III} . (a) espectro coletado no estado totalmente oxidado (1,0 V), (b) espectro no estado parcialmente reduzido (0,55 V) e (c) espectro no estado totalmente reduzido (0,05 V). HS se refere a estados alto-spin e LS a estados baixo-spin. Em (d) é mostrada a curva de potencial termodinâmico com a indicação dos pontos onde foram coletados os espectros.	73
Figura 47. Diagramas com as representações dos possíveis estados eletrônicos dos íons de ferro do composto Cu ^{II} 87% nas diferentes condições de potencial estudadas. Nestes diagramas estão representados os orbitais t _{2g} e e _g e as prováveis transições envolvidas entre os estados de baixo-spin (LS) e alto-spin (HS), nos sítios associados a ligantes de campo forte (sítio A) e de campo fraco (sítio B).	74
Figura 48. Representação de um diagrama de energias associado a transição entre estados alto-spin (HS) e baixo-spin (LS), indicando a diferença de energia entre estes estados ($\Delta E_{(HS/LS)}$) e a correspondente alteração na distância de ligação metal-ligante ($\Delta r_{(HS/LS)}$). Estados LS apresentam distância M-L mais curtas que estados HS.	76
Figura 49. Ilustração simplificada onde se demonstra a proposta de que as distâncias de ligação Fe-N determinam os estados HS e LS, em função da ocorrência das distorções de Jahn-Teller no Cu ²⁺	77

Figura 50. Diagrama simplificado dos estados de energia no composto $\text{Cu}^{117}\text{-HCFe}^{111}$ durante as reações de inserção de íons Na^+ . Estão representados o eletrólito e a respectiva janela de estabilidade, e o par eletroquímico Ag/AgCl , utilizado como referência nos experimentos eletroquímicos. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais anódicos e catódicos usualmente utilizados em baterias de lítio e seus respectivos parâmetros energéticos	6
Tabela 2. Propriedades eletroquímicas de dispositivos reportados na literatura para armazenagem de energia por inserção iônica em meio aquoso	13
Tabela 3. Especificações das quantidades dos reagentes, em proporção molar, utilizadas para a obtenção dos compostos análogos ao azul da Prússia.....	19
Tabela 4. Relação das amostras preparadas com as respectivas razões molares Cu/Fe utilizadas na síntese (nominal) e obtidas por AAS (experimental), bem como a proposta de fórmula química	28
Tabela 5. Identificação das amostras preparadas, para apresentação e discussão dos resultados	28
Tabela 6. Valores típicos de distâncias metal-ligante em compostos de Cu ^{II}	76

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xii
I. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	1
I.1. BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍONS LÍTIO	4
I.2. BATERIAS DE INSERÇÃO IÔNICA – O POTENCIAL DE CÉLULA.....	7
I.3. BATERIAS DE INSERÇÃO IÔNICA – ELETRÓLITOS AQUOSOS	11
I.4. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DOS HEXACIANO FERRATOS	14
I.5. APLICAÇÃO DOS HEXACIANO FERRATOS EM BATERIAS RECARREGÁVEIS	16
I.6. PROPOSTA DE TRABALHO.....	17
II. OBJETIVOS	18
III. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS.....	19
III.1. Síntese dos Materiais	19
III.2. Caracterizações Físico-Químicas:	20
III.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	20
III.2.2. Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).....	20
III.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	20
III.2.4. Espectroscopia Mössbauer.....	21
III.3. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	21
III.3.1. Preparo dos eletrodos	21
III.3.2. Célula Eletroquímica.....	22
III.3.3. Voltametria Cíclica (CV)	23
III.3.4. Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial – Carga/Descarga.....	23
III.3.5. Curvas de Capacidade Diferencial	25
III.3.6. Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT)	25
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27

IV.1. Avaliação das Composições Químicas.....	27
IV.2. Análise Estrutural – Difração de Raios-X.....	29
IV.3. Análise Morfológica e Estrutural – Microscopia Eletrônica de Transmissão	35
IV.4. Análise Eletroquímica – Estudos Iniciais por Voltametria Cíclica.....	37
IV.5. Análise Eletroquímica – Ciclos Galvanostáticos (Cronopotenciometria).....	39
IV.5.1. Estudos Eletroquímicos em Eletrólito de $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	41
IV.5.2. Estudos Eletroquímicos em Eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	46
IV.6. Análise Eletroquímica – Curvas de Capacidade Diferencial (dQ/dV).....	50
IV.6.1. Estudos Eletroquímicos em Eletrólito de $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	50
IV.6.2. Estudos Eletroquímicos em Eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	55
IV.7. Análise Comparativa do Desempenho Eletroquímico	58
IV.8. Análise Eletroquímica – Titulação Galvanostática Intermitente (GITT).....	59
IV.9. Análise por Espectroscopia Mössbauer – Experimentos In-Situ.....	68
IV.9.1. Construção de uma Célula Eletroquímica para Espectroscopia Mössbauer In-Situ	69
IV.9.2. Análises por Espectroscopia Mössbauer In-Situ	71
IV.10. Considerações Finais – Estados Eletrônicos e Diagramas de Energia	78
V. CONCLUSÕES.....	81
VI. REFERÊNCIAS.....	82

I. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Um dos grandes desafios da sociedade moderna está no desenvolvimento de tecnologias para um crescimento sustentável. Debates mundiais têm levantado questões referentes às consequências alarmantes da queima de combustíveis fósseis e biomassa sobre o meio ambiente e o homem. Estes aspectos estão concentrando uma grande atenção em iniciativas nacionais, e de planejamento a nível mundial, de maneira a reavaliar a utilização de fontes energéticas em favor de energias alternativas renováveis de baixo impacto ambiental, e na substituição de veículos de motores a explosão por sistemas híbridos ou elétricos.

Nesta direção, diversas fontes alternativas de energia têm sido exploradas. Todavia, fontes geotérmicas são restritas a poucos locais no planeta; reatores nucleares estão sendo amplamente questionados devido aos sérios riscos associados e aos recentes desastres ocorridos em usinas nucleares. Fontes de energia solar, eólica ou de ondas marítimas, são alternativas extremamente interessantes, mas apresentam o inconveniente de terem fornecimento variável no tempo e serem difusas quanto à localização, necessitando assim de posterior armazenagem.

Deste modo, a necessidade crescente de dispositivos de armazenagem de energia, tanto para veículos elétricos e híbridos, sistemas alternativos de geração de energia, e mesmo a enorme gama de dispositivos eletro-eletrônicos, reforçam a grande importância das baterias recarregáveis neste papel. Entre as baterias recarregáveis atualmente existentes, ou em desenvolvimento, as células de inserção iônica, como as baterias de íons lítio, são os dispositivos mais promissores, com um mercado global estimado em US\$27 bilhões para 2017 [1]. Orçamentos igualmente bilionários têm sido destinados ao desenvolvimento e pesquisa na área de baterias recarregáveis em muitos países como Estados Unidos, Alemanha e China, bem como por muitas empresas do setor.

Quando comparadas a outros dispositivos de armazenagem de energia, as baterias de lítio se encontram em uma posição privilegiada, como pode ser visualizado no gráfico comparativo mostrado na Figura 1 [2]. Esta representação, chamada de gráfico de Ragone, mostra que as baterias de lítio apresentam uma boa densidade de energia e uma moderada densidade de potência. Estas características as tornam muito adequadas, por exemplo, para uso em eletro-eletrônicos; mas menos eficiente para veículos elétricos. Para aplicação em veículos elétricos são necessários dispositivos que forneçam tanto uma alta densidade de energia (para uma maior autonomia de funcionamento), quanto uma alta densidade de potência (para permitir cargas rápidas e picos de alto consumo – associados a um alto torque). Entretanto, as baterias de lítio

apresentam um desempenho que ainda se encontra um pouco aquém das reais necessidades para veículos elétricos. Sendo assim, importantes avanços são ainda necessários de maneira a melhorar sua capacidade energética, reversibilidade, custos de produção, e principalmente sua densidade de potência; parâmetro este diretamente relacionado às velocidades de carga/descarga e ao potencial de célula. Como sugerido por diversos autores [3], estas melhorias no desempenho das baterias de inserção iônica devem ocorrer principalmente a partir de mudanças na química e engenharia das células, e dependem diretamente de uma melhor compreensão dos processos físico-químicos envolvidos nas reações de carga/descarga.

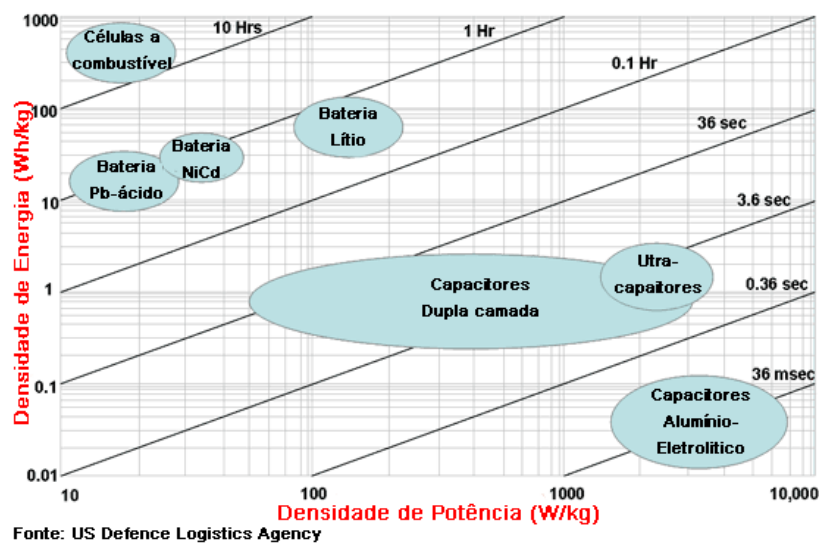


Figura 1. Gráfico de densidade de potência vs. densidade de energia para diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia disponíveis comercialmente. As baterias de lítio se posicionam em uma região correspondente a uma alta densidade de energia e moderada densidade de potência.

Este enorme potencial de aplicação energética das baterias de lítio, aliado ainda as reais possibilidades de utilização do lítio nas células a combustível Li-ar [4], tem levado alguns pesquisadores a propor que estas tecnologias poderão, no futuro, conduzir a humanidade ao que se denominou *'sociedade do lítio'*. Tem sido proposto que o lítio pode se tornar a base para um sistema de produção de energia totalmente sustentável [5]. Todavia, esta visão poderia se tornar de difícil realização em função de limitações nos recursos minerais necessários para a sua concretização. Entretanto, ela tem sido altamente reforçada em função da recente divulgação pública da descoberta de fontes minerais gigantescas de lítio no Afeganistão. Como ilustrado na Figura 2, esta descoberta eleva as reservas mundiais para quase 35 milhões de toneladas de lítio.

Outro aspecto importante são as enormes reservas existentes na Bolívia, as quais podem eventualmente contribuir para um papel mais atuante da América Latina neste cenário mundial. Estimativas otimistas indicam que mesmo com os aumentos consideráveis de consumo de lítio no futuro, estes recursos poderiam suprir a demanda mundial por muitas centenas de anos.



Figura 2. Ilustração referente à localização geográfica das principais reservas de lítio conhecidas e o respectivo percentual em relação às reservas mundiais. Fonte: A. Julião. O deserto de US\$ 1 trilhão.

(http://www.istoe.com.br/reportagens/81450_O+DESERTO+DE+US+1+TRILHAO)

Atualmente os esforços têm sido dedicados tanto ao desenvolvimento de novos materiais eletrônicos (principalmente o cátodo) para baterias de lítio, quanto na concepção e desenvolvimento de novas tecnologias, como as baterias de inserção de íons sódio [6-8] e magnésio [9]. Estas novas tecnologias estão sendo amplamente estudadas nos últimos anos, principalmente as baterias de íons sódio, as quais estão próximas da viabilização comercial. Comparado ao lítio, o sódio é um elemento extremamente abundante na crosta terrestre, e consequentemente mais barato. A Figura 3 mostra um gráfico comparativo da abundância de uma série de elementos. Observa-se que enquanto o lítio está presente numa concentração em torno de 20 ppm, o sódio ocorre na ordem de 2,0%; 1000 vezes mais abundante.

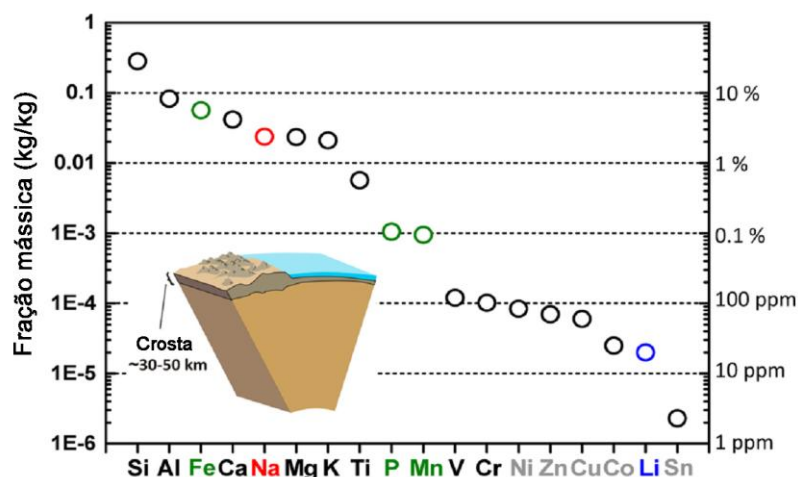


Figura 3. Representação da abundância de elementos na crosta terrestre [7].

Ambos os elementos, lítio e sódio, são excelentes opções para aplicação na armazenagem de energia por reações de inserção iônica. Tais elementos são consideravelmente leves (baixo peso atômico) e conferem assim maiores densidades de energia e de potência aos materiais

eletroquimicamente ativos, uma vez que estes parâmetros são normalizados pela massa de material ativo. Outro aspecto extremamente importante no uso destes metais alcalinos é o potencial de redução significativamente negativo. O par Li^+/Li apresenta um potencial padrão de redução de -3,04 V e o Na^+/Na de -2,71 V (potenciais vs. NHE – eletrodo normal de hidrogênio). Tais características conferem as células eletroquímicas elevados potenciais, e assim, maiores densidades de energia e potência; uma vez que a potência fornecida é diretamente relacionada ao potencial de célula. Mas apesar das aparentes desvantagens dos íons de sódio em relação aos íons de lítio, como o maior raio iônico (1,02 Å do Na^+ e 0,76 Å do Li^+) e o maior potencial redox, as diferentes interações entre os Na^+ e a estrutura cristalina do material ativo podem influenciar as propriedades cinéticas e termodinâmicas da bateria, fornecendo novas ferramentas para o desenvolvimento de dispositivos.

Deste modo, novas tecnologias e materiais para aplicação do sódio em dispositivos de armazenagem de energia são avanços importantes para um melhor aproveitamento dos recursos naturais, rumo a tecnologias mais sustentáveis e de baixo custo.

I.1. BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍONS LÍTIO

As baterias de lítio são dispositivos extremamente versáteis quanto à sua construção e concepção; sendo elas baseadas em reações no estado sólido por um processo reversível de inserção de íons lítio na estrutura dos materiais eletródicos. O eletrólito nestes dispositivos é apenas um meio para a difusão iônica, não participando das reações de descarga/carga. Estes eletrólitos são geralmente soluções de sais de lítio, como o LiClO_4 ou LiPF_6 , em solventes orgânicos de alta estabilidade eletroquímica; onde se destacam os carbonatos cíclicos como o carbonato de etileno (EC), carbonato de metileno (DMC) e o carbonato de propileno (PC).

Entre os materiais que podem funcionar como cátodos (eletrodos positivos) encontram-se, principalmente, alguns óxidos de metais de transição como o LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, compostos como o LiFePO_4 e $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, entre outros, com capacidades de energia entre 120 e 220 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.

Como ânodo (eletrodo negativo), o material mais utilizado é a grafite, mas outros materiais como carbonos grafitizáveis, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ e ligas metálicas, têm sido explorados. Através das diferentes configurações e combinações entre eletrodos, diversos dispositivos tem sido desenvolvidos com tensões típicas entre 3 e 4,2 V. Uma ilustração simplificada do funcionamento

de uma bateria de lítio é mostrada na Figura 4, onde as reações de carga/descarga são representadas abaixo.

O processo de carga corresponde a extração de lítio do LiCoO_2 (o qual passa por um processo de oxidação) e sua posterior inserção na grafite (a qual sofre redução). A descarga é o processo inverso, onde os íons de lítio são extraídos da grafite (Li_xC_6) e re-inseridos no $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Há então a ocorrência de processos concomitantes de difusão iônica (Li^+) e eletrônica no estado sólido ao longo da estrutura dos materiais eletroquimicamente ativos, acompanhado de reações de oxi-redução e transformações estruturais e morfológicas. Os processos de oxi-redução, associados as reações de inserção/desinserção iônica, ocorrem frequentemente nos metais de transição envolvidos (p.e. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), mas também nos oxigênios (O^-/O^{2-}) [10,11] ou na densidade eletrônica deslocalizada de orbitais π (como no grafite).

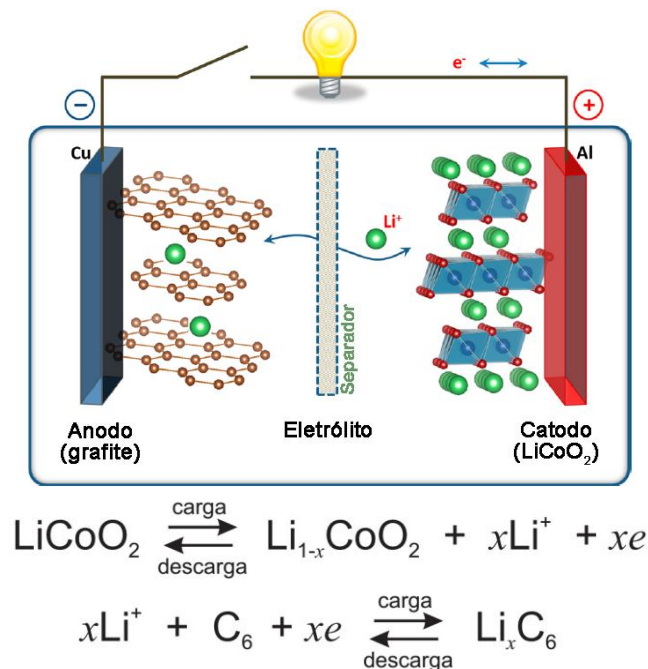


Figura 4. Ilustração esquemática de uma bateria recarregável de íons lítio, utilizando um cátodo de LiCoO_2 e ânodo de grafite (Li_xC_6), e as suas reações de carga e descarga. Adaptado de [12].

Nestes dispositivos, a capacidade de energia armazenada está principalmente relacionada à quantidade de lítio inserido/desinserido reversivelmente; e a capacidade de potência se relaciona diretamente à velocidade de difusão dos íons Li^+ no interior da estrutura¹ e ao potencial fornecido pela célula. Aumentar estes parâmetros é hoje um dos principais desafios, e isso só

¹ Este parâmetro se encontra ligado diretamente à velocidade global de difusão de lítio na bateria. Entretanto, o processo de difusão no eletrólito é consideravelmente mais rápido, sendo a difusão no estado sólido, ao longo da estrutura do material eletroquimicamente ativo, o processo limitante.

pode ser conseguido através de um melhor entendimento dos processos físico-químicos envolvidos e no desenvolvimento planejado de novos materiais.

A Tabela 1 mostra uma relação de diferentes materiais aplicados a baterias de íons lítio, tanto no cátodo como no ânodo, onde estão relacionados alguns respectivos parâmetros energéticos. Baterias comerciais com tecnologias mais tradicionais operam com ânodo de grafite e cátodo de LiCoO_2 ou LiMn_2O_4 . Mais recentemente foram introduzidos os eletrodos de LiFePO_4 e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, os quais apresentam maior segurança na operação destes dispositivos. Nos últimos anos um grande esforço foi dedicado ao desenvolvimento dos chamados materiais ricos em lítio, como os óxidos $\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ e $\text{Li}[\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$, os quais possuem íons de lítio em planos cristalográficos ocupados pelos metais de transição. Estes materiais possibilitaram o desenvolvimento de baterias de lítio de alto desempenho, com elevadas densidades de energia, as quais tem sido colocadas no mercado apenas recentemente.

Tabela 1. Materiais anódicos e catódicos usualmente utilizados em baterias de lítio e seus respectivos parâmetros energéticos

	Material	Potencial Médio	Capacidade Específica	Energia Específica
Cátodo	LiCoO_2	3,7 V	140 mA.h.g ⁻¹	0,518 kW.h.Kg ⁻¹
	LiMn_2O_4	4,0 V	100 mA.h.g ⁻¹	0,400 kW.h.Kg ⁻¹
	LiFePO_4	3,3 V	150 mA.h.g ⁻¹	0,495 kW.h.Kg ⁻¹
	LiCoPO_4	4,8 V	140 mA.h.g ⁻¹	0,672 kW.h.Kg ⁻¹
	LiFePO_4F	4,0 V	150 mA.h.g ⁻¹	0,600 kW.h.Kg ⁻¹
	$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	3,6 V	160 mA.h.g ⁻¹	0,576 kW.h.Kg ⁻¹
	$\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$	4,2 V	220 mA.h.g ⁻¹	0,920 kW.h.Kg ⁻¹
	$\text{Li}[\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$	4,2 V	240 mA.h.g ⁻¹	1,000 kW.h.Kg ⁻¹
Ânodo	Grafite	0,1 V	340 mA.h.g ⁻¹	
	Silício	1,0 V	1400 mA.h.g ⁻¹	
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1,5 V	170 mA.h.g ⁻¹	

Uma característica estrutural comum a todos os materiais utilizados como eletrodos em baterias de inserção iônica é o fato de apresentarem posições cristalográficas, ou sítios, que permitam acomodar íons de maneira reversível. Estes materiais devem apresentar um empacotamento cristalográfico adequado de modo que os sítios para inserção iônica possam ser acessados livremente e permitam o transporte iônico ao longo de direções cristalográficas específicas. Entre os materiais utilizados observam-se três tipos de estruturas características para inserção iônica, com arranjos unidimensional, bidimensional e tridimensional (1D, 2D e 3D). Exemplos clássicos de materiais com estas dimensionalidades estruturais são os compostos LiFePO_4 , LiCoO_2 e LiMn_2O_4 . Uma ilustração da estrutura destes materiais é mostrada na Figura 5,

onde se percebe que o LiFePO_4 (1D) apresenta canais para difusão ao longo de uma direção cristalográfica específica (neste caso a $[010]$). As estruturas 2D são características de compostos lamelares como os óxidos LiMO_2 (sendo $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), onde os íons se alojam ao longo de planos entre os octaedros MO_6 . Os óxidos espinélicos, como o LiMn_2O_4 , apresentam os íons lítio nos sítios tetraédricos da sua estrutura e permitem transporte iônico ao longo das três direções, definindo uma dimensionalidade 3D.

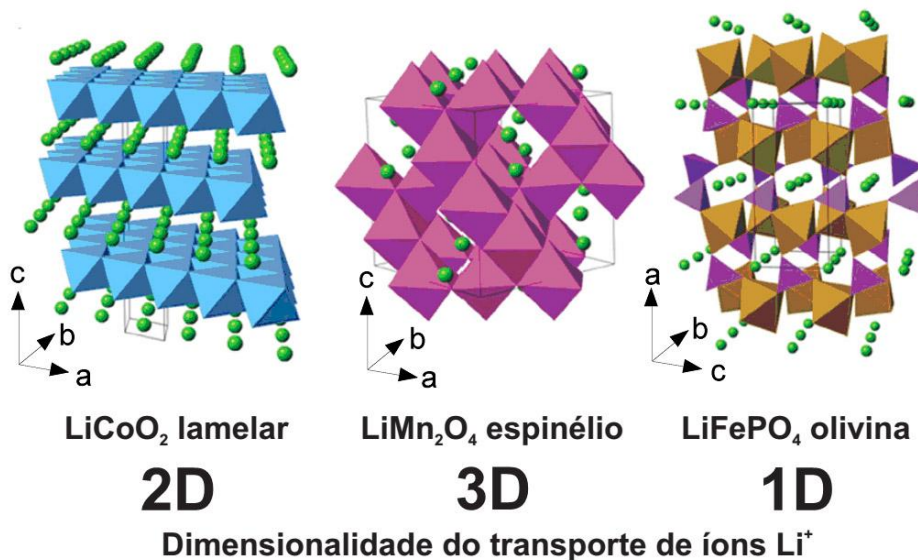


Figura 5. Ilustração com as estruturas dos compostos LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e LiFePO_4 , onde são evidenciadas as posições ocupadas pelos íons Li^+ (em verde). Nestas representações observa-se a dimensionalidade difusional (2D, 3D e 1D) característica de cada tipo de estrutura. Adaptada de [12].

Materiais adequados ao uso como eletrodos em baterias de inserção devem apresentar reações de inserção/desinserção iônica com elevada reversibilidade, onde estas reações devem ocorrer idealmente de maneira topotática; ou seja, devem induzir alterações mínimas na estrutura do material original, preservando características cristalográficas. A matriz de inserção deve apresentar ainda metais de transição, os quais são submetidos a reações de oxiredução. É importante enfatizar que baterias de inserção são dispositivos eletroquímicos que operam no estado sólido. Apesar do uso de eletrólitos líquidos, os eventos de carga e descarga ocorrem a partir de processos concomitantes de transporte iônico e eletrônico no estado sólido, ao longo da estrutura cristalina dos materiais ativos.

I.2. BATERIAS DE INSERÇÃO IÔNICA – O POTENCIAL DE CÉLULA

Células eletroquímicas no estado sólido, como as baterias de inserção iônica, podem ser analisadas do mesmo modo quando aplicadas a células eletroquímicas convencionais em solução.

O potencial de uma célula eletroquímica é dado pela diferença entre os potenciais padrão de redução dos pares redox envolvidos:

$$E_{célula}^o = E_{cátodo}^o - E_{ânodo}^o \quad (\text{Equação 1})$$

Esta simples equação resulta do fato de que o potencial de célula é dado pela diferença entre os estados eletrônicos dos sistemas envolvidos. O potencial redox característico de uma espécie, bem como a variação do potencial de uma bateria ao longo dos processos de carga/descarga, refletem as mudanças nos estados eletrônicos e níveis de energia ocupados nas espécies ativas. No caso de uma bateria de inserção, como a de Li^+ , a variação de tensão durante a carga/descarga é uma consequência direta da concentração de íons na estrutura cristalina do cátodo e do ânodo, das interações eletrostáticas decorrentes na estrutura, e principalmente da posição da energia de Fermi na estrutura de bandas dos eletrodos. Este tipo de análise a partir de bandas de energia e energia de Fermi é usualmente adotado na física do estado sólido. A Figura 6 apresenta uma ilustração representativa que ajuda a compreender estes conceitos. Nela é mostrado um diagrama de bandas qualitativo com os estados ocupados (banda de valência) e desocupados (banda de condução) de um material. Nesta representação estão indicados os estados HOMO ('highest occupied molecular orbital') e LUMO ('lowest unoccupied molecular orbital'), e o chamado 'band-gap' ou janela de estados eletrônicos proibidos (E_g), localizada entre as bandas de condução e valência. Nesta abordagem a afinidade eletrônica (χ) pode ser definida como o ganho de energia que o sistema apresenta quando um elétron vindo do vácuo (nível de energia no vácuo) é introduzido na base da banda de condução (estado LUMO). A função trabalho (Φ) corresponde à diferença de energia entre o vácuo (E_{vac}) e a energia de Fermi (E_F).

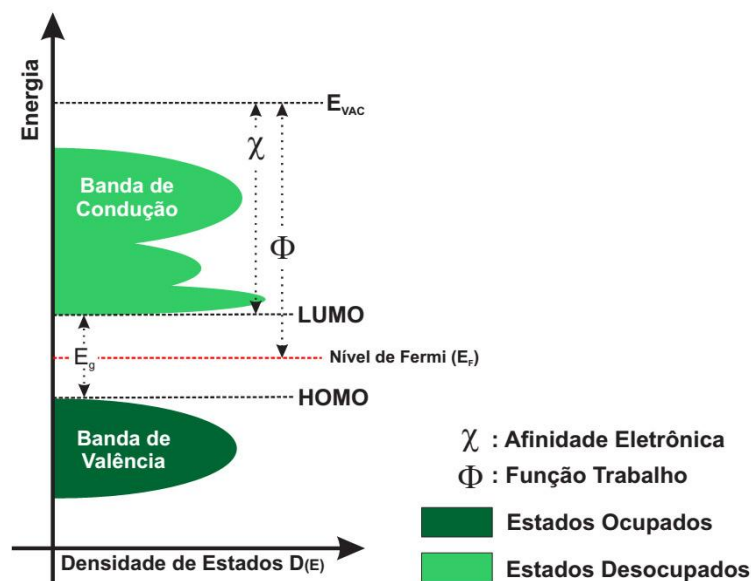


Figura 6. Ilustração representativa de uma estrutura de bandas de um sólido cristalino [13].

O nível de Fermi é uma quantidade termodinâmica que pode ser interpretada como o potencial químico dos elétrons no material [14].

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

Em uma estrutura de bandas o nível de Fermi pode ser considerado um nível de energia hipotético onde, em um estado de equilíbrio, representa o estado de energia com 50% de probabilidade de ser ocupado. Apesar de representar um estado hipotético ele é uma quantidade termodinâmica precisamente definida. A escala de potenciais padrão de redução aplicada a pares redox em eletroquímica, pode ser diretamente relacionada a posição das energias de Fermi nestes sistemas.

A voltagem de célula, ou voltagem de circuito aberto (V_{oc}), pode ser interpretada como a diferença de potencial químico dos íons (p.ex. Li^+) no cátodo e no ânodo. A voltagem de célula pode ser então representada pelas seguintes equações [12,15]:

$$V(x) = -\frac{[\mu_{Li}^{cátodo}(x) - \mu_{Li}^{ânodo}(x)]}{zF} = -\frac{[\Delta\mu_e(x) + \Delta\mu_{Li^+}(x)]}{zF} \quad (\text{Equação 3})$$

onde $V(x)$ é dependente da concentração de íons na estrutura cristalina (x), z é número de oxidação do íon no eletrólito e F a constante de Faraday. Essa variação do potencial químico entre os eletrodos corresponde a contribuição da variação do potencial químico dos íons ($\Delta\mu_{Li^+}$) na estrutura cristalina dos materiais, juntamente com a variação do potencial químico dos elétrons na estrutura ($\Delta\mu_e$). Este último parâmetro corresponde à variação do nível de Fermi mediante as reações de inserção/desinserção iônica.

A partir da equação 3 o potencial de um eletrodo de inserção, considerado uma solução sólida dos íons em uma matriz cristalina, pode então ser representado por:

$$V(x) = -\frac{1}{zF} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial x} \quad \therefore \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (\text{Equação 4})$$

Onde a variação de potencial químico corresponde à variação de energia livre do sistema (ΔG). Esta consideração fornece a clássica equação que relaciona o trabalho elétrico - a variação de energia livre - ao potencial padrão de célula (E°)

Um diagrama simplificado para a representação dos estados de energia em uma célula eletroquímica é mostrado na Figura 7. Este diagrama representa os estados de energia (potencial químico, μ^{Li}) de ambos os eletrodos, onde a voltagem de célula (V_{oc}) é dada pela diferença entre eles. Entre os eletrodos estão representados os níveis de energia (HOMO e LUMO) do eletrólito. Estes níveis de energia definem a chamada “*janela de estabilidade*” do eletrólito; ou seja, a faixa

de potencial no qual este eletrólito pode operar sem decomposição (redução ou oxidação). A voltagem de célula (V_{oc}) deve obrigatoriamente estar compreendida dentro desta janela, caso contrário irá promover degradação do eletrólito.

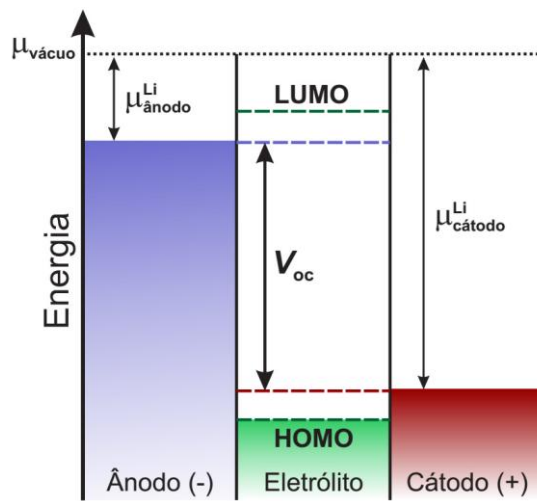


Figura 7. Ilustração dos n\u00edveis de energia envolvidos em uma bateria de \u00edons L\u00edtio. Adaptada de [16]

A partir destas considera\u00e7\u00f5es pode-se facilmente estimar o potencial de uma c\u00e9lula eletroqu\u00edmica a partir do potencial caracter\u00edstico de cada eletrodo utilizado. Esta propriedade \u00e9 usualmente representada em quadros comparativos, como o da Figura 8, onde se mostram os potenciais caracter\u00edsticos de materiais eletr\u00f3dicos t\u00edpicos e suas respectivas capacidades de energia. Uma bateria formada por LiCoO_2 /Gr\u00e1fite ter\u00e1 um potencial da ordem de 4V, enquanto uma c\u00e9lula formada por LiFePO_4 / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ir\u00e1 apresentar 2V de tens\u00e3o.

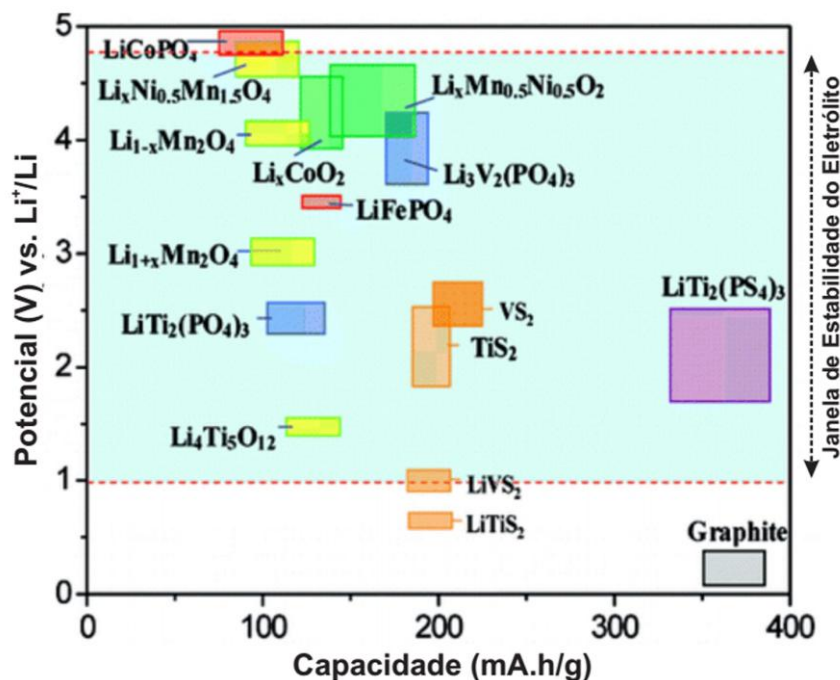


Figura 8. Ilustração indicativa dos potenciais caracter\u00edsticos de materiais eletr\u00f3dicos t\u00edpicos (c\u00e1todo e \u00e1nodo) utilizados em baterias de \u00edons L\u00edtio, e suas respectivas capacidades de energia. Adaptada de [17].

I.3. BATERIAS DE INSERÇÃO IÔNICA – ELETRÓLITOS AQUOSOS

Baterias de íons lítio operando com eletrólitos orgânicos, como descrito no item I.1, são atualmente os dispositivos de armazenagem de energia mais utilizados em equipamentos portáteis, e os mais promissores para uso em veículos elétricos e sistemas de geração alternativa de energia. As baterias de lítio se destacam pela elevada densidade de energia com um alto potencial de célula. Estes potenciais, da ordem de 3,5 – 4 V, só podem ser conseguidos com eletrólitos orgânicos, os quais apresentam uma janela de estabilidade ampla o suficiente para evitar reações de decomposição. Entretanto, estas condições de operação acarretam algumas desvantagens como o alto custo de produção e sérios problemas de segurança nestes dispositivos.

Desde o início da produção comercial de baterias de íons lítio, a possibilidade do uso de eletrólitos aquosos começou a ser explorada [18], todavia sem resultados satisfatórios. Nos dias atuais, as pesquisas dedicadas a esta questão tem levado a uma significativa melhora na capacidade de energia, ciclabilidade e na taxa de descarga operacional.

Um dos primeiros estudos realizados na década de 90 [19], com o sistema $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNO}_{3(\text{aq})}/\text{VO}_2$, mostrou que o comportamento redox de uma bateria de lítio em meio aquoso ocorre de modo similar ao observado em eletrólitos orgânicos, com reações de eletroinserção de íons na estrutura dos materiais ativos. De maneira a permitir reações reversíveis de eletroinserção iônica em meios aquosos, a faixa de potencial dos eletrodos deve estar compreendida dentro da janela de estabilidade do eletrólito usado. A escolha adequada dos materiais utilizados como eletrodos é fundamental para este tipo de aplicação. A Figura 9 apresenta um diagrama de energia, similar ao da Figura 7, com detalhes adicionais.

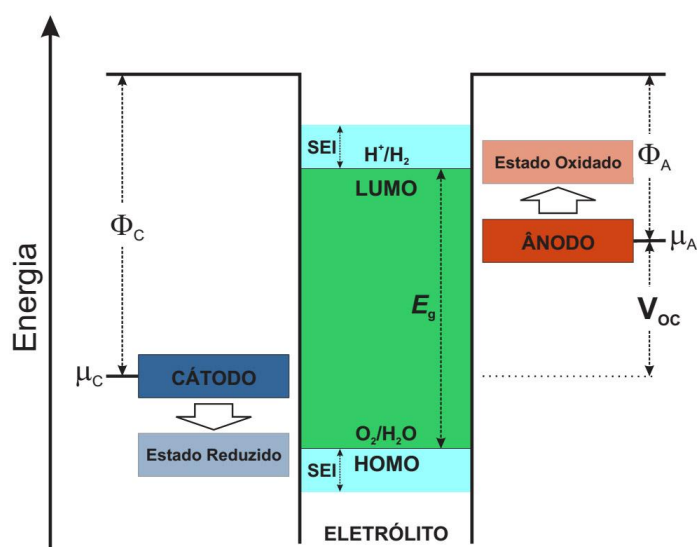


Figura 9. Ilustração dos níveis de energia envolvidos em uma bateria com eletrólito aquoso. A região indicada como SEI, refere-se a chamada Interface de Eletrólito Sólido – ‘Solid Electrolyte Interface’.

Nesta condição de operação os estados HOMO e LUMO do eletrólito indicam os limites de potencial (energia) onde o eletrólito pode operar sem degradação. Em condições fora desta 'janela' devem ocorrer processos de oxidação (evolução de O_2) ou redução (evolução da H_2) da água. A janela de potencial típica observada para a água é de 1,23 V. Entretanto, esta janela pode ser expandida devido a efeitos cinéticos [20], como se observa em baterias do tipo Pb-ácido que apresentam tensões em torno de 2V [21]. Este aumento da estabilidade pode ocorrer ainda através de um processo de decomposição de sais do eletrólito, formando uma camada de passivação sobre o eletrodo; a chamada Interface de Eletrólito Sólido (SEI – '*Solid Electrolyte Interface*'). A SEI altera a janela de estabilidade da água expandindo seus limites, como ilustrado na Figura 9. Os materiais ativos utilizados nos eletrodos devem ter seus potenciais redox característicos operando dentro desta janela de potencial. A tensão de célula (V_{OC}) máxima é assim limitada pela largura da janela de estabilidade do eletrólito, e os materiais utilizados como eletrodos devem operar (entre os estados reduzidos e oxidados) dentro desta região. Sendo assim, apenas um pequeno grupo de materiais conhecidos pode ser aplicado em baterias aquosas de inserção iônica. A Figura 10 apresenta uma ilustração contendo, à esquerda, um diagrama de Pourbaix (um diagrama potencial vs. pH) para a água. Neste diagrama percebe-se a janela de aproximadamente 1,23 V numa região de potencial (vs. eletrodo padrão de hidrogênio, SHE) bastante dependente do pH utilizado. À direita são mostrados os potenciais característicos de operação de vários materiais já estudados para aplicação em dispositivos baseados na inserção de íons Li^+ ou Na^+ . São mostradas ainda as escalas de potencial correspondentes para eletrodos de referência de $Ag/AgCl$ e Li/Li^+ . Entre os materiais possíveis de aplicação estão alguns óxidos, fosfatos e hexacianoferratos (HCF) de metais de transição.

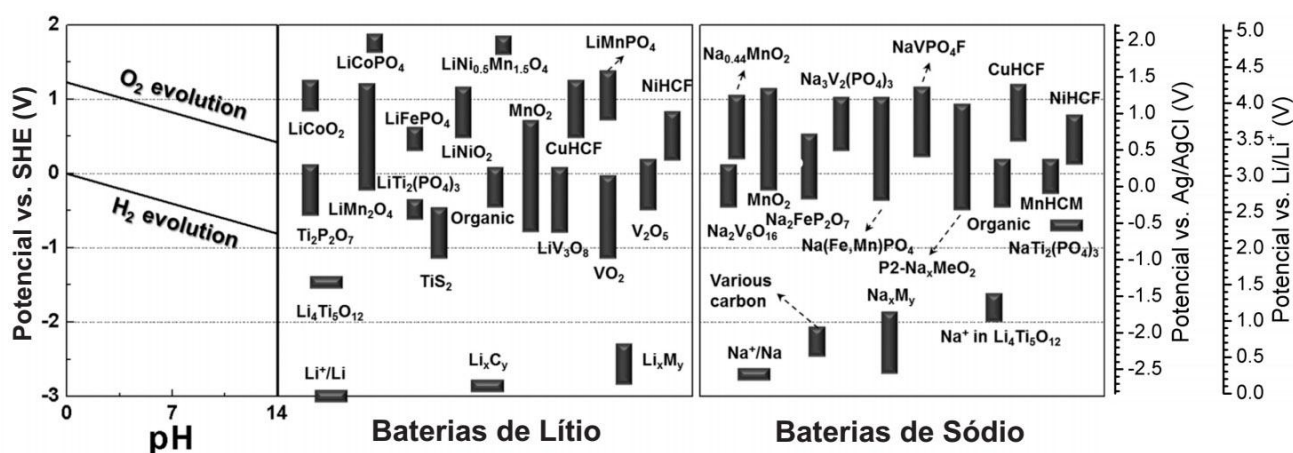


Figura 10. Diagrama de Pourbaix, representando a estabilidade eletroquímica da água em função do pH, e os potenciais redox característicos para diversos materiais em baterias de lítio e de sódio. A escala de potencial principal é mostrada em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). Adaptado de [22].

Deste modo, diferentes pares de materiais podem ser usados como eletrodos (cátodo e ânodo) em baterias de inserção. Os potenciais característicos destes materiais vão assim definir o potencial de célula e a estabilidade eletroquímica do eletrólito empregado. As características de desempenho eletroquímico destes dispositivos estão relacionadas a diversos parâmetros, e resultados reportados na literatura mostram uma grande variabilidade. A Tabela 2 apresenta as propriedades de diversos dispositivos reportados por diferentes autores, onde se observa potenciais médios usualmente da ordem de 0,8 – 1,2 V, com capacidades de energia variando de 30 – 100 mA.h.g⁻¹.

Tabela 2. Propriedades eletroquímicas de dispositivos reportados na literatura para armazenagem de energia por inserção iônica em meio aquoso

Baterias de Lítio						
Cátodo	Ânodo	Eletrólito	Taxa de Descarga	Voltagem (V)	Capacidade (mA.h.g ⁻¹)	Ref.
LiMn ₂ O ₄	carbono ativado	Li ₂ SO ₄ 1 M	0,2 A.g ⁻¹	1,25	26	23
LiMn ₂ O ₄	carbono ativado	Li ₂ SO ₄ 0,5 M	1,0 A.g ⁻¹	0,9 (vs. SHE)	110	24
γ - MnO ₂	carbono ativado	LiOH 1 M	0,1 A.g ⁻¹	1,0	83	25
LiCoO ₂	Grade de Ni	Li ₂ SO ₄ 0,5 M	1,0 A.g ⁻¹	0,9 (vs. SHE)	130	26
Na _{1,16} V ₃ O ₈	Na _{1,16} V ₃ O ₈	LiCl 4 M	5,0 A.g ⁻¹	0,7 (vs. SCE)	80	27
LiMnPO ₄	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	LiNO ₃ 5 M	C/3	0,7 (vs. SCE)	84	28
LiMn ₂ O ₄	TiP ₂ O ₇	LiNO ₃ 5 M	C/10	1,35	35	29
LiMn ₂ O ₄	Li _x V ₂ O ₅	LiNO ₃ 5 M	C/5	1,0	45	30
LiFePO ₄	LiV ₃ O ₈	LiNO ₃ 9 M	10C	0,3 (vs. SCE)	90	31
LiCoO ₂	LiV ₃ O ₈	LiNO ₃ satur.	1C	1,2	35	32
LiMn ₂ O ₄	TiO ₂	LiCl 3,5 M	10C	1,9	130	33
LiMn ₂ O ₄	VO ₂	LiNO ₃ 3,5 M	0,01 A.g ⁻¹	1,1	63	34

Baterias de Sódio						
Cátodo	Ânodo	Eletrólito	Taxa de Descarga	Voltagem (V)	Capacidade (mA.h.g ⁻¹)	Ref.
Na _{0,44} MnO ₂	carbono ativado	Na ₂ SO ₄ 1 M	4C	1,2	25	35
Na _{0,44} MnO ₂	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄ 1 M	1C	1,1	95	36
Na _{0,44} MnO ₂	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄ 1 M	5C	1,1	105	37
Na _{0,44} MnO ₂	Na ₂ V ₆ O ₁₆ · nH ₂ O	Na ₂ SO ₄ 1 M	40 mA.g ⁻¹	0,7	62	38
γ - MnO ₂	carbono ativado	Na ₂ SO ₄ 1 M	3C	1,2		39
K _{0,27} MnO ₂	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄ 1 M	0,2 A.g ⁻¹	0,8	68,5	40
Na ₂ NiFe(CN) ₆	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄ 1 M	5C	1,27	76	41
Na ₂ CuFe(CN) ₆	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄ 1 M	2C	1,4	100	42
CuHCF	MnHCM	NaClO ₄ 10 M	10C	0,95	23	43
NaVPO ₄ F	poliimida	NaNO ₃ 5 M	40 mA.g ⁻¹	1,1	40	44

Apesar do maior enfoque dado aos óxidos e fosfatos de metais de transição, materiais amplamente utilizados em baterias de lítio não-aquosas; nos últimos anos uma grande atenção tem sido dada a alguns compostos com estrutura de redes metalorgânicas (MOFs – Metal Organic Frameworks), em particular os hexacianometalatos. Entre eles, os hexacianoferratos, compostos análogos ao Azul da Prússia, tem sido os mais explorados.

I.4. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DOS HEXACIANO-FERRATOS

Os hexacianoferratos são uma antiga classe de compostos, onde o hexacianoferrato (II) de ferro (III) é o mais conhecido, sendo usualmente chamado de azul da Prússia (PB), e considerado o primeiro composto de coordenação sintético. O azul da Prússia foi preparado pela primeira vez em 1704 por Heinrich Diesbach, um preparador de pigmentos para artistas, que reportou anonimamente seus resultados em 1710 [45]. Após esta primeira obtenção incidental, uma metodologia mais detalhada para sua síntese foi descrita em 1724 por John Woodward [46], que utilizou sangue bovino vigorosamente aquecido na presença de potassa (carbonato de potássio), o qual foi posteriormente misturado a sulfato ferroso, precipitando o azul da Prússia.

O PB é usualmente representado pela fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e apresenta uma estrutura cristalina cúbica com o arranjo de célula unitária representado na Figura 11 [47]. Esta estrutura é observada em uma grande variedade de compostos análogos ao PB, onde diferentes metais de transição M(II) podem ser utilizados. Nesta estrutura os metais de transição são interligados pelos grupos – CN – em coordenações octaédricas.

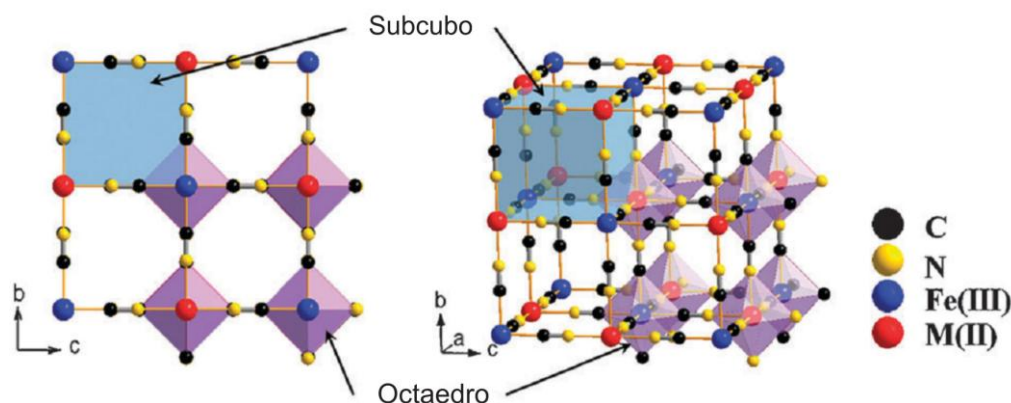


Figura 11. Estrutura da célula unitária de compostos análogos ao azul da Prússia. Adaptado de [47]

Na literatura são encontradas diversas maneiras de representar a estrutura do PB e seus análogos, sendo usuais $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AM}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (onde A é um íon de metal alcalino, usualmente Na^+ ou K^+). Esta representação contendo íons de metais alcalinos é usual quando se considera a inserção destes íons em sítios intersticiais de maneira a equilibrar cargas na estrutura. Estes sítios, localizados no centro de cada subcubo, podem acomodar íons ou mesmo moléculas de água. Deste modo, dependendo do estado de oxidação dos metais de transição envolvidos, uma célula unitária do PB pode acomodar até 8 íons nos subcubos (Figura 12). Nas baterias de inserção iônica, esta propriedade é a responsável pela operação do dispositivo, onde a inserção de íons Li^+ ou Na^+ na estrutura é acompanhada da redução dos metais de transição; enquanto a posterior extração dos íons leva a oxidação dos

metais. Estas diferentes representações são muitas vezes empregadas para o mesmo material, onde a escolha se deve as características que se deseja enfatizar ou discutir para o sistema estudado.

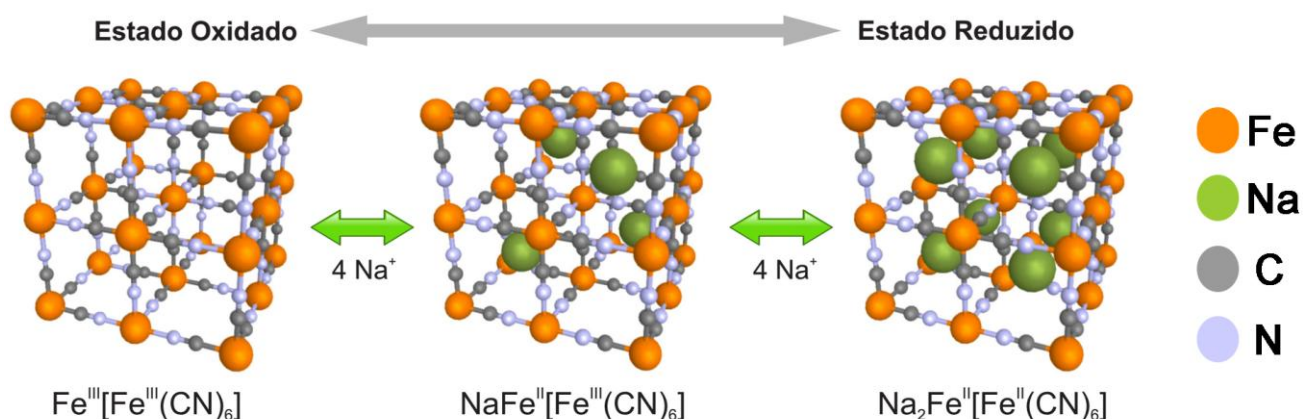


Figura 12. Estrutura da célula unitária de compostos análogos ao azul da Prússia em diferentes estados de oxidação, onde íons Na^+ equilibram as cargas ligando-se nos sítios intersticiais.

Deve-se enfatizar que estes materiais são sólidos cristalinos formados por redes metaloorgânicas, frequentemente com vacâncias no arranjo periódico. A célula unitária ideal, perfeitamente ocupada, como a da Figura 11, apresenta 8 átomos de metais de transição e 24 grupos CN (proporção M:CN = 1:3). Em um PB contendo Fe^{II} e Fe^{III} , a representação adotada para manter a ocupação de todos os sítios na célula e equilibrar as cargas na estrutura é $\text{NaFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (proporção Fe:CN = 1:3). No entanto, a representação mais adotada para o PB é $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (proporção Fe:CN = 7:18). Esta representação não permite a ocupação de todos os sítios na célula unitária, havendo a formação de uma vacância do grupo $\text{Fe}(\text{CN})_6$. Os metais de transição ao redor deste defeito se coordenam a moléculas de água, mantendo a coordenação octaédrica. Uma representação destas estruturas é mostrada na Figura 13 [48].

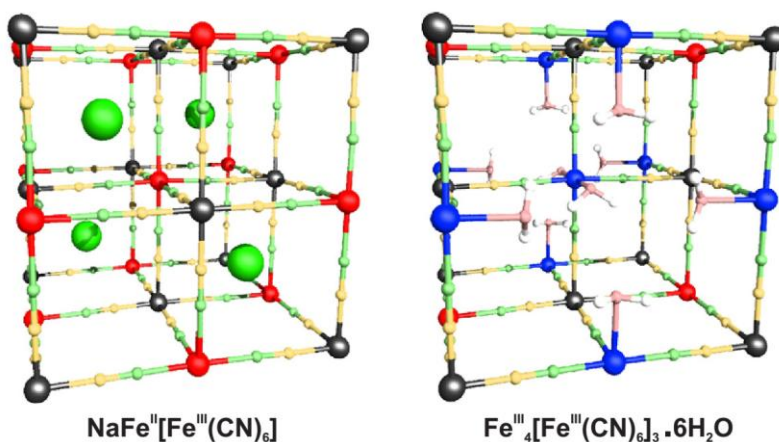


Figura 13. Estrutura das células unitárias das diferentes representações para o azul da Prússia. Átomos em preto correspondem ao Fe^{II} no octaedro FeC_6 , átomos em vermelho ao Fe^{III} nos octaedros FeN_6 e átomos em azul ao Fe^{III} nos octaedros FeN_4O_2 . Adaptado de [48]

A estrutura cristalina do PB $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi determinada a partir de estudos por difração em um monocristal [49], e as reflexões mais intensas sugerem um grupo espacial Fm-3m; mas considerando-se as reflexões mais fracas percebe-se que se trata de um grupo Pm-3m. Estas características são fortemente dependentes das condições de preparação, onde as vacâncias de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ podem ser (i) desordenadas, levando a uma maior simetria com ocupação fracional (3/4) dos sítios $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ou (ii) ordenadas, diminuindo portanto a simetria. Os autores enfatizam que a presença de vacâncias no PB é uma característica intrínseca, e ele não deve ser analisado como uma estrutura com 'defeitos'.

A respeito dos estados eletrônicos no PB, muita controvérsia e especulações existiam inicialmente. Um dos pontos principais era a distinção entre o azul da Prússia, preparado a partir da reação um sal de Fe^{3+} e o íon hexacianoferrato (II), e o azul de Turnbull, preparado a partir de Fe^{2+} e o íon hexacianoferrato (III). Estudos cuidadosos realizados por espectroscopia Mössbauer em amostras marcadas com isótopos de Fe^{56} e Fe^{57} [50,51], permitiram perceber que ambos os compostos são idênticos, sem qualquer distinção. Neste caso, uma transferência de elétrons entre o Fe^{II} e o $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ leva aos mesmos estados de valência que o azul da Prússia. Estes resultados mostram que o PB apresenta Fe^{2+} no estado baixo-spin, onde o ferro se encontra ligado aos carbonos do grupo CN^- , $\text{Fe}(-\text{C}\equiv\text{N})_6^-$; um sítio associado a ligantes de campo forte. Já o Fe^{3+} se encontra no estado alto-spin e ligado aos nitrogênios do grupo CN^- , $\text{Fe}(-\text{N}\equiv\text{C})_6^-$, ou de maneira mais adequada, devido as vacâncias existentes na estrutura, $[\text{Fe}(-\text{C}\equiv\text{N})_{4,5}(\text{OH}_2)_{1,5}]^{1,5-}$; um sítio associado a ligantes de campo fraco.

I.5. APLICAÇÃO DOS HEXACIANOFERRATOS EM BATERIAIS RECARREGÁVEIS

Um dos primeiros estudos envolvendo o uso de compostos hexacianoferratos em armazenagem de energia foi reportado por Neff [52] na década de 80. Estes estudos foram realizados por diferentes autores [53-55]; mas com resultados modestos e que naquele momento não despertaram tanto interesse da comunidade científica. Recentemente Wessells et al. [56] propuseram o uso dos compostos análogos ao azul da Prússia como eletrodos em baterias aquosas. Utilizando os hexacianoferratos de cobre e de níquel em reações de inserção de íons Li^+ , demonstraram uma capacidade de energia de até $58 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ mas com pobre reversibilidade. Em um trabalho no mesmo ano [57] exploraram a inserção de íons K^+ com elevada reversibilidade, mas com uma capacidade de apenas $35 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Além do uso de eletrólitos aquosos, Goodenough et al. [58] exploraram o uso de eletrólitos não-aquosos para o desenvolvimento de baterias de íons sódio baseadas em hexacianoferratos de diferentes metais (Mn, Fe, Co, Ni, Zn),

com boa reversibilidade e capacidades reversíveis da ordem de 70 mA.h.g^{-1} . O uso de eletrólitos não-aquosos em reações com íons lítio em hexacianocobaltatos de Co e de Mn, para uso como ânodos em baterias, levou a capacidades da ordem de 300 mA.h.g^{-1} [59]. Muito recentemente, o estudo de hexacianoferratos de Mn ricos em Na, levaram a capacidades reversíveis da ordem de 150 mA.h.g^{-1} em eletrólitos não-aquosos [60]. Os mesmos autores apresentaram também uma fase reduzida de azul da Prússia com estrutura romboédrica e capacidade reversível da ordem de 120 mA.h.g^{-1} [61].

Os recentes estudos desta classe de materiais para aplicação em baterias recarregáveis de inserção iônica, em eletrólitos aquosos e não-aquosos, tem demonstrado a enorme potencialidade dos hexacianometalatos. Tanto as características estruturais encontradas na sua rede tridimensional metaloorgânica, quanto a enorme versatilidade para obtenção de inúmeras variações químicas e composicionais, criam uma plataforma excepcional para o desenvolvimento de novos materiais aplicados a baterias recarregáveis de inserção iônica.

I.6. PROPOSTA DE TRABALHO

Como abordado ao longo desta introdução, os hexacianoferratos são uma classe de compostos com enorme potencialidade para aplicação em armazenagem de energia em dispositivos de eletroinserção iônica. Suas propriedades estruturais e eletrônicas permitem que íons sejam inseridos de maneira reversível, podendo levar a concepção de baterias recarregáveis com boas capacidades de energia e potência. Deste modo, para este trabalho foi planejado o estudo de um conjunto de materiais análogos ao azul da Prússia, baseado nos metais de transição Fe e Cu. O Cu é particularmente interessante, pois além de apresentar reações redox para a armazenagem de energia pode alterar ligeiramente os potenciais de célula e promover a ocorrência de alterações estruturais que podem ser benéficas a um aumento da capacidade de energia e de potência dos dispositivos. Diferentes composições e estados eletrônicos foram utilizados de maneira a se estudar os efeitos destas variáveis nas propriedades estruturais e no desempenho eletroquímico em reações de armazenagem de energia em baterias recarregáveis. Como se sabe que diferentes íons inseridos na estrutura levam a efeitos cinéticos e termodinâmicos muito diferentes procurou-se realizar o estudo em reações envolvendo tanto íons Li^+ quanto Na^+ . O interesse nos íons Na^+ se deve ao grande potencial desta espécie para o desenvolvimento de dispositivos de baixo custo. Com este objetivo, além de explorar tecnologias ambientalmente menos agressivas e mais seguras quanto a operação das baterias, optou-se pelo

uso de eletrólitos aquosos. Com isso análises comparativas foram realizadas na identificação de condições adequadas de operação e na determinação de propriedades físico-químicas relevantes nestes sistemas para o entendimento dos processos eletroquímicos associados.

II. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho envolvem a preparação e o estudo de compostos hexacianoferratos mistos de Cu e Fe, em diferentes proporções. Estes materiais devem ser estudados quanto as suas propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas, e avaliados como potenciais candidatos a aplicação em baterias recarregáveis de inserção iônica. Os estudos serão conduzidos em eletrólito aquoso em reações envolvendo tanto íons Li^+ quanto íons Na^+ . Técnicas eletroquímicas serão empregadas para avaliação de parâmetros energéticos como capacidades de energia, resposta a diferentes taxas de carga/descarga, bem como em estudos dos mecanismos de inserção/desinserção de íons nos materiais e correlacionadas com as propriedades estruturais e eletrônicas obtidas.

III. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

Serão apresentados a seguir os procedimentos experimentais utilizados na preparação dos materiais estudados, bem como das metodologias e técnicas utilizadas na sua caracterização química, estrutural, morfológica e eletroquímica.

III.1. Síntese dos Materiais

Os materiais, análogos ao azul da Prússia (APB), preparados para a realização deste trabalho foram obtidos a partir da modificação de metodologias clássicas de precipitação em meio aquoso. Este método é bastante adequado, pois os compostos APB são extremamente insolúveis com valores de $\log K_{ps}$ da ordem de -200. Para isso foram utilizadas reações entre sais de hexacianoferrato (II ou III) com sais dos metais de interesse (Fe^{II} , Fe^{III} ou Cu^{II}). Os reagentes (marcas Synth e Vetec) foram utilizados nas sínteses como fornecidos, sem purificações ou tratamentos adicionais: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Os materiais obtidos neste procedimento podem ser representados pela fórmula geral $A_x[M'M''(CN)_6] \cdot nH_2O$, onde A refere-se ao íon de metal alcalino eventualmente presente, o metal M'' refere-se ao Fe^{II} ou Fe^{III} , e M' ao Cu^{II} , Fe^{II} ou Fe^{III} . Deste modo, foram preparados materiais baseados nos pares (M'/M'') Fe/Fe , Cu/Fe e misturas na forma de soluções sólidas $Cu_xFe^{II}_{1-x}/Fe^{II}$. Quantidades adequadas dos reagentes em proporções molares foram misturadas de acordo as especificações da Tabela 3. A nomenclatura utilizada na identificação dos compostos é $M'HC-M''$, onde $HC-M''$ corresponde ao hexacianoferrato II ou III do metal M' (Cu , Fe^{III} , Fe^{II} ou $Cu_xFe^{II}_{1-x}/Fe^{II}$).

Tabela 3. Especificações das quantidades dos reagentes, em proporção molar, utilizadas para a obtenção dos compostos análogos ao azul da Prússia

Composto $M'HC-M''$	$FeSO_4$	$FeCl_3$	$Cu(NO_3)_2$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$
$Fe^{III}-HCFe^{III}$		1		1	
$Fe^{II}-HCFe^{III}$	1			1	
$Cu^{II}-HCFe^{II}$			1		1
$Cu^{II}-HCFe^{III}$			1	1	
$Cu^xFe^{II}_{1-x}-HCFe^{III}$	0,2		0,8	1	
(valores nominais de x: 0,2; 0,5 e 0,8)	0,5		0,5	1	
	0,8		0,2	1	

O procedimento utilizado nas reações de precipitação consistiu na solubilização dos sais utilizando a menor quantidade possível de água destilada/deionizada. Estas soluções foram misturadas com agitação magnética intensa por cerca de 30 minutos e posteriormente submetidas

a um processo de purificação por diálise. Para isso a mistura foi inserida em um tubo de membrana de celulose para diálise (Sigma-Aldrich) e mantida em água destilada durante 48 horas com trocas ocasionais da solução externa. Esse procedimento de purificação dos APBs foi realizado para a retirada de sais residuais da reação, sejam reagentes que não reagiram ou sais formados na reação (KCl, KSO_4 , KNO_3). Feito isso, procedeu-se com a filtração a vácuo da mistura purificada em membrana de filtração em nylon (Millipore – HNWP04700) com poros de 0,45 μm . O material foi lavado com água e etanol e armazenado em dessecador a pressão reduzida contendo sílica-gel e posteriormente, pentóxido de fósforo.

III.2. Caracterizações Físico-Químicas:

III.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

As análises por difração de raios-X foram obtidas em difratômetro de raios-X da SHIMADZU, modelo XRD-7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$. Este equipamento opera em uma configuração $\theta - \theta$ e com uma ótica focalizante com policapilar. Os difratogramas foram medidos num intervalo de 5-70° (2θ) com passo de 4,00 graus/min e 0,75 segundos de integração. Foi realizada uma comparação ao espectro do azul da Prússia da literatura para a verificação dos planos de difração. Com os difratogramas obtidos foram feitos cálculos dos parâmetros de rede de todos os materiais, utilizando-se um software baseado no método dos mínimos quadrados (Rede93 - desenvolvido por José M. Villak Pinheiro, Yvonne Mascarenhas e Carlos O. Paiva Santos). Nesse programa são inseridos os valores de 2θ e os índices de Müller (hkl) de todos os picos observados.

III.2.2. Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

O determinação do conteúdo de Fe e Cu nas amostras foi realizada em soluções obtidas através da abertura das amostras em uma mistura $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (5:1 v/v) recém preparada. As misturas foram aquecidas a 200°C até completa solubilização dos materiais. Após as diluições adequadas, as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica Agilent Technologies 200, Series AA 240FS AA.

III.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A análise por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), localizado no Campus do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais) em Campinas / SP. Utilizou-se o equipamento JEOL JEM-3010, operando com 300 kV e emissão por filamento de LaB_6 .

Este equipamento apresenta resolução espacial de 1,7 Å e menor taxa de radiólise, devido à alta tensão de operação. As amostras foram preparadas em grades de cobre (400 mesh) contendo uma malha de carbono (lacey carbon film) recoberta por um filme fino contínuo de carbono (2 nm). Para isso o material foi disperso com ultrassom em álcool isopropílico e uma pequena gota foi depositada sobre a grade.

III.2.4. Espectroscopia Mössbauer

As análises por espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN). Os espectros foram coletados em temperatura ambiente utilizando-se um transdutor em aceleração constante contendo uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh. A análise dos espectros e ajuste dos parâmetros hiperfinos foi realizada pelo método dos mínimos quadrados. As análises foram realizadas de maneira in-situ em uma célula eletroquímica especialmente desenvolvida e construída para estes experimentos. Com isso foi possível obter espectros durante a operação do dispositivo. Através desses espectros foi possível verificar o comportamento redox do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{+2}$ conforme a descarga da bateria, sendo possível associar as regiões de ocorrência de reação aos pares redox presentes no sistema. Uma vez que o desenvolvimento da célula eletroquímica para estes estudos é uma importante etapa no desenvolvimento deste trabalho, isso será descrito em detalhes a frente.

III.3. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

De modo a avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais em reações de eletroinserção iônica, foram realizados estudos eletroquímicos em eletrólitos aquosos. Estes estudos têm como objetivo analisar a ocorrência de processos de oxi-redução associados à inserção/desinserção de íons na estrutura, bem como de reações indesejáveis de decomposição no sistema, tanto do material eletroquimicamente ativo quanto do eletrólito. Estes experimentos permitem qualificar e quantificar características energéticas dos materiais, como a capacidade de energia, reversibilidade e densidade de potência. Estudos adicionais foram realizados para a determinação dos coeficientes de difusão iônica na estrutura de material selecionado.

III.3.1. Preparo dos eletrodos

Para o preparo dos eletrodos, os materiais ativos foram misturados a um carbono condutor e um polímero ligante (*'binder'*), utilizando-se um solvente. Essas misturas com os diferentes materiais foram depositadas em substratos de tecido de carbono (CC4 Plain Fuel Cell Earth) ou fio de platina. As misturas foram preparadas utilizando a seguinte proporção dos materiais: 80%

material ativo, 10% de negro de fumo (*carbon black*, Erachem-Europe MMM Carbon) e 10% polifluoreto de vinilideno (PVDF, Solef 1012 - Solvay).

O negro de fumo é utilizado com a finalidade de aumentar a condutividade eletrônica do eletrodo. Este carbono condutor usualmente envolve as partículas de material ativo e promove um melhor contato elétrico entre elas. Já o polímero ligante tem o papel de fornecer estabilidade mecânica ao eletrodo e fixar a mistura ao substrato, ou coletor de corrente (tecido de carbono ou fio de platina). Para o preparo da mistura, primeiramente é feita a solubilização do PVDF em acetona P.A. (Synth) a quente sob agitação magnética constante, sendo adicionada em seguida a mistura contendo o material ativo e o negro de acetileno, previamente homogeneizada em almofariz de ágata. A homogeneização é feita por 20 minutos para garantir a mistura íntima dos componentes. Utilizaram-se algumas gotas de N-metil-pirrolidona (Merck) para auxiliar na obtenção de uma mistura mais viscosa e de melhor aderência ao substrato. A mistura homogênea assim obtida é depositada no substrato de carbono com um dispositivo de espalhamento, usualmente chamado de '*Doctor-Blade*'. O eletrodo recém-preparado é mantido em repouso por cerca de 1h em temperatura ambiente e depois seco em estufa a 60°C por 12 horas.

Os substratos de carbono (tecido) utilizados na preparação dos eletrodos foram previamente submetidos a um tratamento em ácido nítrico para hidrofilização da superfície e melhoria do contato elétrico. Utilizando HNO₃ (Merk) 8M, fragmentos do tecido de carbono foram mantidos em refluxo por 1h a 90°C. Após esse período, o tecido foi lavado diversas vezes com água destilada corrente até a neutralização da água de lavagem. O tecido recém-tratado foi seco então em estufa a 80°C.

III.3.2. Célula Eletroquímica

Para a realização dos estudos eletroquímicos foi utilizada uma célula de três eletrodos, mostrada na Figura 14. Esta célula é formada por um eletrodo de trabalho (WE) contendo o material a ser estudado, um eletrodo de referência (Ag/AgCl, 5M NaCl) e o contra-eletrodo (CE). Como contra-eletrodo foram utilizados em alguns casos um eletrodo de platina, ou usualmente um eletrodo preparado com o composto azul da Prússia, contendo uma massa excessivamente maior que a existente no eletrodo de trabalho. Os terminais de conexão aos substratos de carbono foram confeccionados em vidro, nylon e platina, de maneira a evitar reações paralelas de decomposição. Os eletrólitos usados neste trabalho foram soluções aquosas de NaNO₃ 1 mol.L⁻¹ e LiNO₃ 1 mol.L⁻¹, ambos em pH=2, ajustado com solução de HNO₃.



Figura 14. Célula eletroquímica utilizada nas reações de eletroinserção iônica, onde estão indicados os eletrodos de trabalho (WE), contra-eletrodo (CE) e referência (RE, Ag/AgCl, 5M NaCl).

III.3.3. Voltametria Cíclica (CV)

Para a realização dos experimentos de voltametria cíclica, foi feita a montagem de uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o contra-eletrodo de platina (Pt). O experimento consiste na varredura cíclica do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (em relação ao eletrodo de referência) entre dois limites pré-estabelecidos, registrando-se a corrente que percorre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo. Valores de corrente positiva indicam a ocorrência de processos de oxidação, enquanto corrente negativa indica uma redução.

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais convencionais de caracterização eletroquímica, sendo a mais versátil técnica eletroanalítica para estudo de espécies eletroativas. Utilizada na eletroquímica de estado sólido, a voltametria cíclica permite a observação dos processos de oxidação e redução que ocorrem nos sítios localizados na estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo. Nas reações de eletroinserção, os processos de oxidação e redução correspondem respectivamente, às reações de extração e inserção de íons lítio na estrutura dos materiais. A difusão iônica no interior da estrutura do eletrodo é o processo limitante, sendo consideravelmente mais lenta que a difusão observada em eletrólitos líquidos. Por esta razão as voltametrias são realizadas preferencialmente em velocidades de varredura relativamente baixas. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato VMP-3 da Bio-Logic, com varreduras de 80 mV.s^{-1} .

III.3.4. Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial – Carga/Descarga

Esta técnica é bastante utilizada na caracterização eletroquímica de protótipos de baterias recarregáveis, sendo ela importante para a determinação das capacidades energéticas e

reversibilidade do sistema. Esta técnica é realizada em condições cronopotenciométricas, ou seja, utilizando uma corrente constante. O método consiste em se aplicar na célula eletroquímica uma corrente constante, registrando-se o potencial dentro de limites pré-estabelecidos. Deste modo, realiza-se um processo cíclico de oxidação e redução dos eletrodos (inserção e extração de íons lítio). Controlando-se a faixa de potencial durante os ciclos, controla-se a quantidade de íons inseridos e extraídos no eletrodo.

A curva obtida na forma de Potencial vs. Tempo, é então convertida para a curva de capacidade específica, dada em mA.h.g⁻¹, através do produto entre o tempo (em horas) e a corrente aplicada ao sistema (em mA), e da razão com a massa de material eletroquimicamente ativa no eletrodo (em gramas). Esta curva fornece a capacidade específica do eletrodo durante vários ciclos, onde a célula é carregada e descarregada repetidas vezes.

Esta curva de carga/descarga pode ainda ser convertida para uma curva da quantidade nominal de íons inseridos/extraídos no eletrodo em função do potencial aplicado ao sistema. Este cálculo é baseado nas leis de Faraday e pode ser realizado sabendo-se a relação entre o número de mols de lítio reduzido ou oxidado e a carga aplicada ao sistema. A determinação desta quantidade de lítio no eletrodo pode ser realizada através da equação 5:

$$x = \frac{i_{(A)} \cdot t_{(s)} \cdot M}{m_{(g)} \cdot F} \quad (\text{Equação 5})$$

onde, x é a quantidade de íons em mols, i é a corrente aplicada ao sistema em ampéres, t é o tempo gasto no processo de inserção ou desinserção em segundos, M é a massa molecular do material eletroquimicamente ativo, F é a constante de Faraday (96487 C) e m é a massa de material eletroquimicamente ativo no eletrodo em gramas.

Os experimentos de carga-descarga (CG) foram também realizados usando-se a célula de três eletrodos. Como contra eletrodo foi usado o composto azul da Prússia precipitado em meio rico em íons lítio ou sódio, correspondente ao eletrólito a ser usado no estudo eletroquímico. A corrente a ser aplicada na célula foi definida baseando-se na chamada taxa-C (*C-rate*). Essa taxa é usualmente usada na indústria para indicar a densidade de corrente que é fornecida por uma bateria. Por exemplo, uma bateria com uma capacidade de energia de 100 mAh descarregando a uma taxa de 1C irá fornecer 100 mA por 1 hora. Caso seja descarregada com uma taxa C/2 irá fornecer 50 mA por 2 horas, ou uma taxa 2C, irá fornecer 200 mA por 30 minutos. O raciocínio pode ser feito com diferentes múltiplos da taxa-C. Nesse projeto foram utilizadas as taxas C/2, C, 2C e 5C.

III.3.5. Curvas de Capacidade Diferencial

A partir das curvas de carga/descarga, foram obtidas as curvas de capacidade diferencial (dQ/dV). Para isso, convertem-se as curvas de carga/descarga obtidas de potencial vs. tempo para carga (Q) vs. potencial (V), através da multiplicação da escala de tempo pela corrente aplicada. Então, é feita a derivada destas curvas Q vs. V obtendo as curvas de capacidade diferencial. As curvas de capacidade diferencial permitem uma melhor visualização dos processos reacionais que ocorrem durante os ciclos de carga e descarga de um material através de formação de picos; de modo semelhante a uma voltametria cíclica [62,63].

III.3.6. Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT)

A GITT ou técnica da titulação galvanostática intermitente ('galvanostatic intermittent titration technique') foi desenvolvida na década de 70 por *Weppner* e *Huggins* [64,65], sendo largamente utilizada no estudo de compostos aplicados a baterias recarregáveis de íons lítio. Esta técnica permite a obtenção de diversos parâmetros termodinâmicos e cinéticos, e é baseada num processo de aplicação de pulsos de corrente constante, seguidos por etapas de relaxação. Ela combina assim uma titulação coulométrica com medidas de relaxação eletroquímica.

O experimento foi realizado em células eletroquímicas idênticas as utilizadas na obtenção dos ciclos de carga/descarga. Utilizou-se o equipamento VMP-3 da Bio-logic, com pulsos de corrente de 1 mA. Os tempos de pulso e de relaxação foram definidos em função da massa de material ativo e da capacidade total considerada para o eletrodo. Na Figura 15 é mostrada uma representação gráfica do procedimento utilizado na realização do experimento. Antes de realizar a GITT a célula eletroquímica foi submetida a três ciclos consecutivos de carga e descarga, permanecendo no estado carregado (oxidado, sem íons inseridos na estrutura). A célula carregada foi assim submetida ao experimento de GITT, de maneira a analisar o processo de descarga da célula. A partir da curva obtida é possível, usando-se os modelos e equações desenvolvidas pelos autores da técnica, calcular parâmetros cinéticos e termodinâmicos, como coeficientes de difusão e o fator termodinâmico, ou fator Wagner.

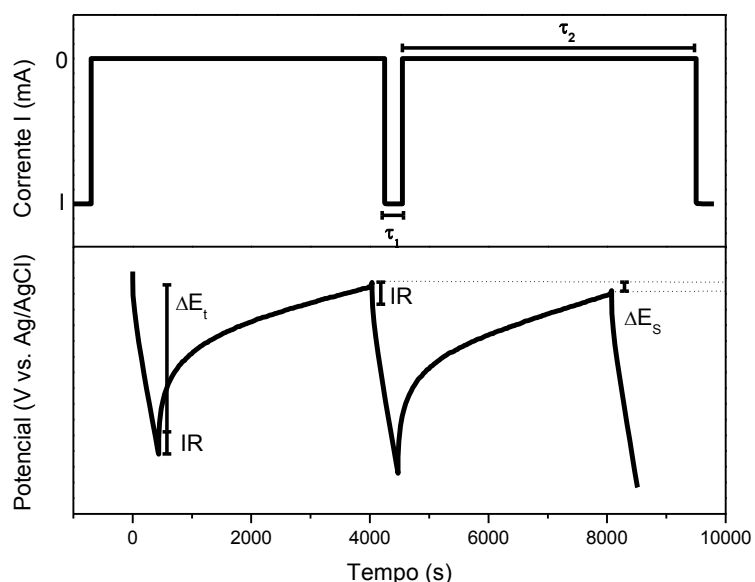


Figura 15. Representação gráfica do procedimento utilizado na GITT. A aplicação de um pulso de corrente promove a inserção ou desinserção de pequenas quantidades de íons na estrutura do eletrodo. Após o tempo τ_1 de aplicação da corrente, essa é interrompida e o sistema é mantido em circuito aberto por um tempo τ_2 de relaxação. IR é a queda ôhmica no início da aplicação do pulso de corrente e no início da relaxação. ΔE_t é a mudança transiente total do potencial, desconsiderando a queda ôhmica IR, para uma corrente constante I_0 aplicada durante um período de tempo τ_1 . ΔE_s é a variação do potencial de equilíbrio em relação ao potencial de equilíbrio do passo anterior, refletindo a variação real do potencial promovida pela aplicação da corrente.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados de caracterização estrutural, eletrônica e eletroquímica. Os dados obtidos, sua análise e discussão, serão divididos de maneira a apresentar as caracterizações nos tópicos: Avaliação das Composições Químicas, Estudos Estruturais e Morfológicos, Comportamento Eletroquímico na Armazenagem de Energia, e Estudo das Propriedades Eletrônicas. Nos estudos realizados, a técnica de difração de raios-X foi sempre utilizada inicialmente de maneira a garantir a obtenção do composto, na fase estrutural desejada. Após este procedimento, análises químicas foram realizadas de modo a se definir uma proposta para a composição dos materiais obtidos. No entanto, os resultados de análise química serão apresentados inicialmente, de modo a já se definir uma proposta de fórmula química para os compostos obtidos e manter uma única nomenclatura ao longo da discussão dos resultados.

IV.1. Avaliação das Composições Químicas

De maneira a se inferir a composição química das amostras foram realizadas análises químicas por espectroscopia de absorção atômica (AAS) para a determinação da razão molar entre as quantidades de cobre e ferro nas amostras. As análises realizadas, de acordo com o procedimento descrito no item III, permitiram obter as concentrações de Cu e Fe (em mg/L) nas amostras. A razão entre estas concentrações (C_{Cu}/C_{Fe}) multiplicada pela razão das massas atômicas (A_{Fe}/A_{Cu}) permite o cálculo da razão molar Cu/Fe. A partir destes valores, e dos conhecimentos prévios acerca destes materiais, foi possível inferir e propor uma fórmula química para os compostos obtidos. A Tabela 4 apresenta estes resultados. De maneira a conseguir eletroneutralidade na fórmula, e respeitar a razão molar obtida, diferentes representações dos compostos derivados de hexacianoferratos foram utilizadas: $M^{II}[M^{III}(CN)_6] \cdot nH_2O$; $M^{III}_4[M^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$; $A_x M^{II}_y [M^{II}(CN)_6] \cdot nH_2O$ e $M^{II}_3 [M^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$. Esta última, adotada para a série Cu^{II}-Fe^{II}, a qual pode ser então representada por $Cu^y Fe^{3-y} [Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$, onde os valores de y correspondem a 3,00 ; 2,60 ; 2,38 e 1,09. Considerando-se apenas o sítio de Fe^{II}, as porcentagens de Cu substituídas neste sítio correspondem a 100%, 87%, 80% e 36%; valores estes que diferem dos valores nominais utilizados que foram de 100%, 80%, 50% e 20%. Estes resultados indicam que as quantidades nominais dos reagentes utilizadas nas reações não levam a uma precipitação completa da solução sólida desejada. Provavelmente, diferentes valores do produto de solubilidade (Kps) dos hexacianoferratos de cobre e de ferro podem alterar a estequiometria dos precipitados obtidos. Como o interesse principal nestes materiais é o estudo de suas

propriedades estruturais e eletroquímicas, uma avaliação mais aprofundada deste procedimento de síntese foi descartada neste trabalho.

Tabela 4. Relação das amostras preparadas com as respectivas razões molares Cu/Fe utilizadas na síntese (nominal) e obtidas por AAS (experimental), bem como a proposta de fórmula química

Composto M ^l HC-M ^{lll}	Reagentes utilizados (proporção molar)	Razão molar nominal Cu/Fe	Razão molar exper. Cu/Fe	Fórmula Proposta
Fe ^{lll} HC-Fe ^{lll}	Fe ³⁺ : Fe ^{lll} (CN) ₆ ³⁻ (1 : 1)	0	0	Fe ^{lll} [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₁ ·nH ₂ O Cu/Fe = 0
Fe ^{ll} HC-Fe ^{lll}	Fe ²⁺ : Fe ^{lll} (CN) ₆ ³⁻ (1 : 1)	0	0	Fe ^{lll} ₄ [Fe ^{ll} (CN) ₆] ₃ ·nH ₂ O Cu/Fe = 0
Cu ^{ll} HC-Fe ^{ll}	Cu ²⁺ : Fe ^{ll} (CN) ₆ ⁴⁻ (1 : 1)	1	1,60	K _{0,8} Cu ^{ll} _{1,60} [Fe ^{ll} (CN) ₆] ₁ ·nH ₂ O Cu/Fe = 1,60
Cu ^{ll} HC-Fe ^{lll}	Cu ²⁺ : Fe ^{lll} (CN) ₆ ³⁻ (1 : 1)	1	1,49	Cu ^{ll} ₃ [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O Cu/Fe = 1,50
Cu ^{ll} _x Fe ^{ll} _{1-x} HC-Fe ^{lll} valores nominais de x: 0,2; 0,5 e 0,8	Cu ²⁺ : Fe ²⁺ : Fe ^{lll} (CN) ₆ ³⁻ (08, : 0,2 : 1)	² / ₃ (~0,67)	0,91	Cu ^{ll} _{2,38} Fe ^{ll} _{0,62} [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O Cu/Fe = 0,91
	Cu ²⁺ : Fe ²⁺ : Fe ^{lll} (CN) ₆ ³⁻ (05, : 0,5 : 1)	¹ / ₃ (~0,33)	1,08	Cu ^{ll} _{2,60} Fe ^{ll} _{0,40} [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O Cu/Fe = 1,08
	Cu ²⁺ : Fe ²⁺ : Fe ^{lll} (CN) ₆ ³⁻ (02, : 0,8 : 1)	¹ / ₉ (~0,11)	0,28	Cu ^{ll} _{1,09} Fe ^{ll} _{1,91} [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O Cu/Fe = 0,28

De maneira a facilitar a discussão e apresentação dos resultados uma nomenclatura mais simplificada será adotada. A Tabela abaixo estabelece estas relações:

Tabela 5. Identificação das amostras preparadas, para apresentação e discussão dos resultados

Fórmula Proposta	Identificação
Fe ^{lll} [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₁ ·nH ₂ O	Fe ^{lll} -HCFe ^{lll}
Fe ^{lll} ₄ [Fe ^{ll} (CN) ₆] ₃ ·nH ₂ O	Fe ^{lll} -HCFe ^{ll}
K _{0,8} Cu ^{ll} _{1,60} [Fe ^{ll} (CN) ₆] ₁ ·nH ₂ O	KCu ^{ll} -HCFe ^{ll}
Cu ^{ll} ₃ [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	Cu ^{ll} 100%-HCFe ^{lll}
Cu ^{ll} _{2,60} Fe ^{ll} _{0,40} [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	Cu ^{ll} 87%-HCFe ^{lll}
Cu ^{ll} _{2,38} Fe ^{ll} _{0,62} [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	Cu ^{ll} 80%-HCFe ^{lll}
Cu ^{ll} _{1,09} Fe ^{ll} _{1,91} [Fe ^{lll} (CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	Cu ^{ll} 36%-HCFe ^{lll}

IV.2. Análise Estrutural – Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos para todas as amostras sintetizadas são mostrados na Figura 16. Uma análise visual mostra uma grande similaridade entre eles, onde os padrões obtidos podem ser indexados de acordo com a estrutura Fm-3m, cúbica de face centrada, tipicamente atribuída aos compostos análogos ao azul da Prússia [66,67]. O padrão superior da Figura foi indexado com os índices de Miller correspondentes a fase indicada (JCPDS 73-0685).

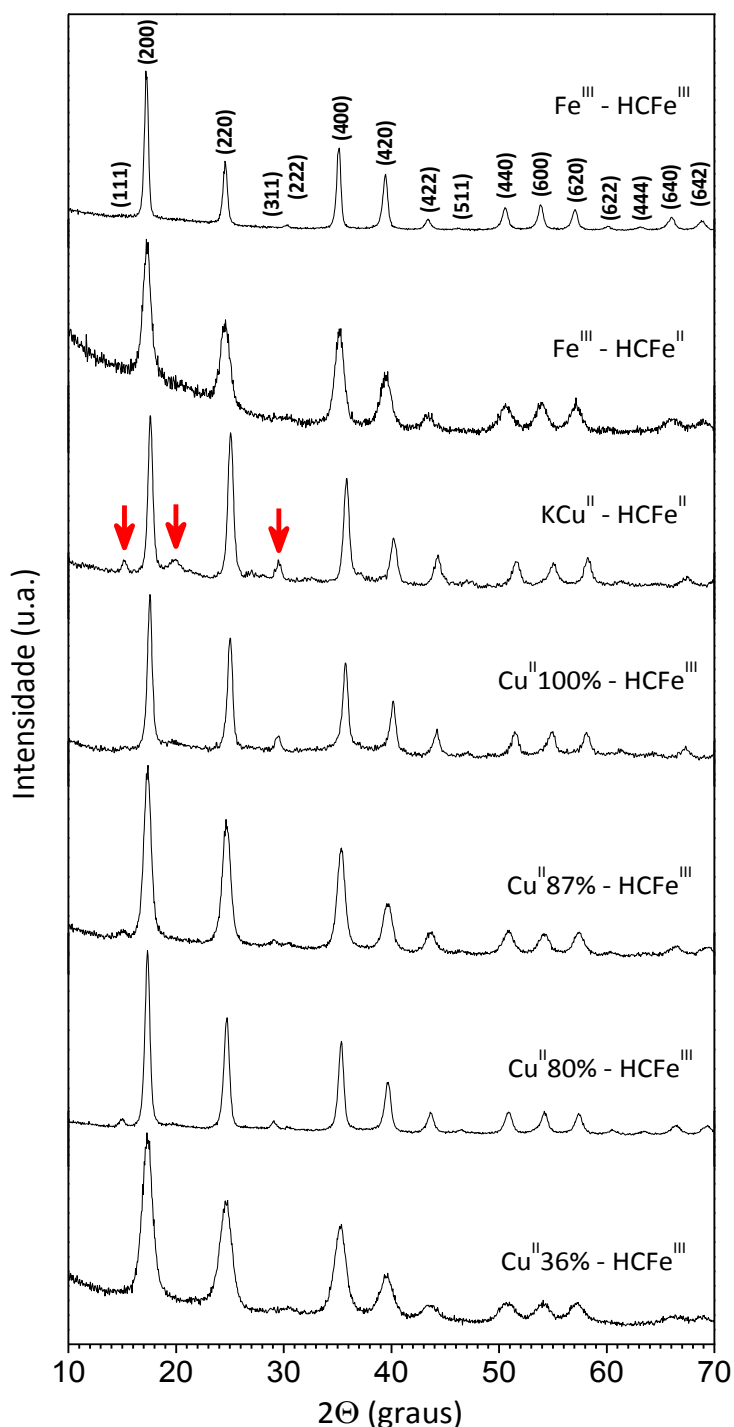


Figura 16. Difratogramas de Raios-X obtidos para amostras preparadas, onde a indexação de acordo com a estrutura Fm-3m (JCPDS 73-0689), cúbica de face centrada, é apresentada. As setas indicativas mostram a alteração na simetria da célula unitária em relação à Fm3m, podendo ser melhor analisada como Pm3m.

Deste modo, os difratogramas indicam que os materiais obtidos se encontram na fase desejada, típica dos hexacianoferratos. Deve-se comentar que alguns padrões obtidos inicialmente indicavam grande quantidade de impurezas cristalinas. Esses padrões foram feitos usando as amostras sem purificação, sendo que as lavagens do precipitado na filtração não foram eficientes na retirada dessas impurezas. Esse fato levou ao uso da membrana de diálise, a qual permitiu a adequada purificação dos materiais obtidos.

Apesar da grande similaridade entre os difratogramas, percebem-se pequenas diferenças entre eles. Uma delas é a significativa diferença na largura dos picos de difração, como se observa, por exemplo, para as amostras $\text{Cu}^{II}\text{-HCFe}^{III}$ e $\text{Cu}^{II}\text{-HCFe}^{III}$. Este fato está associado principalmente ao tamanho das partículas dos materiais. É conhecido o fato de que partículas de pequena dimensão (poucos nanômetros) produzem alargamento dos picos. Como será mostrada logo adiante, esta propriedade será utilizada para se estimar o tamanho médio das partículas nos materiais.

Outras diferenças visualmente perceptíveis entre os difratogramas é a presença de picos de baixa intensidade ou ligeiras alterações nas suas intensidades, como os picos atribuídos aos planos (111), (311) e (222). Como já comentado anteriormente, os compostos análogos ao azul da Prússia apresentam vacâncias na sua estrutura. Quando estas vacâncias se encontram desordenadas ao longo da rede, a estrutura cristalina apresenta uma maior simetria e assim uma fase Fm-3m . A presença desta situação é mais nitidamente observada nas amostras $\text{Fe}^{III}\text{-HCFe}^{III}$ e $\text{Fe}^{III}\text{-HCFe}^{II}$, onde os picos de baixa intensidade não são observados. Em situações onde estas vacâncias estão ordenadas, eventualmente com a formação de superestruturas, há uma diminuição na simetria da rede. Neste caso, estes picos são evidenciados.

Outro fato relevante, é a presença dos picos indicados pelas setas na Figura 16, mais nitidamente pronunciados na amostra $\text{KCu}^{II}\text{-HCFe}^{II}$, mas que também estão presentes na amostra $\text{Cu}^{II}\text{-HCFe}^{III}$. Estes picos indicam alterações na simetria da célula unitária, onde a célula de grupo espacial Fm-3m pode ser melhor analisada como Pm-3m , uma célula cúbica primitiva. A Figura 17 apresenta os difratogramas destes dois compostos indexados nas fases Pm-3m (JCDPS 70-0557). Apesar destas considerações, sabe-se que muitas vezes estes compostos são heterogêneos e que não podem ser analisados unicamente nas condições extremas, i.e., completamente sem a presença de vacâncias, com vacâncias unicamente ordenadas ou unicamente desordenadas. A presença de vacâncias com ordenamentos na forma de superestruturas e/ou espécies intersticiais, ocorrem conjuntamente tornando as análises de difícil

realização, exigindo frequentemente técnicas de determinação de estrutura, baseadas na difração em pó, ou idealmente em monocristais.

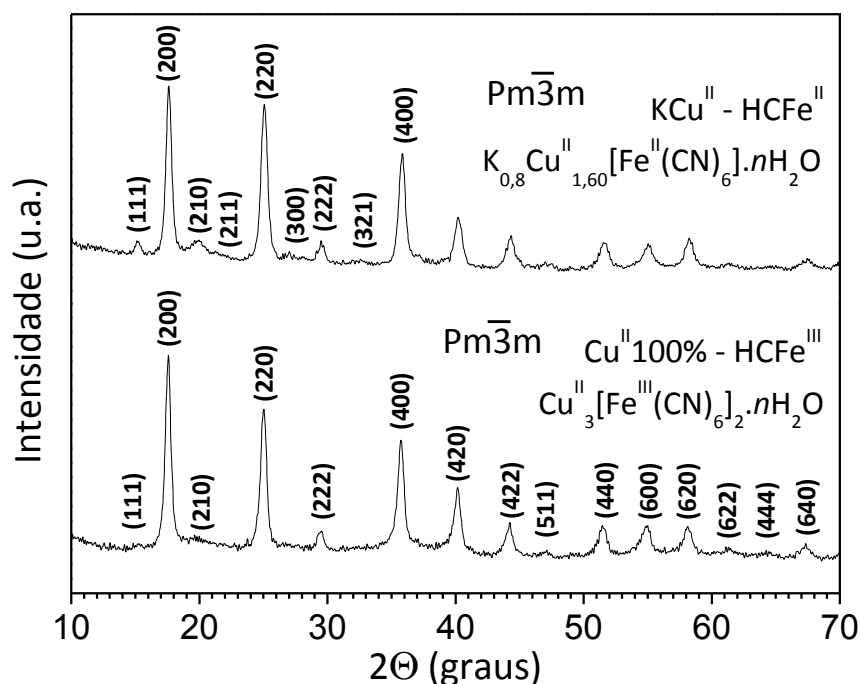


Figura 17. Difratogramas de Raios-X das amostras $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}100\text{-HCFe}^{\text{III}}$, onde o primeiro pode ser mais adequadamente indexado na fase de grupo espacial Pm-3m (JCPDS 70-0557).

Analisando-se agora as amostras da série $\text{Cu}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{3-x}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que pode ser tratada como uma solução sólida entre as fases $\text{Fe}^{\text{III}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (utilizada aqui na representação clássica para o azul da Prússia, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, percebe-se algumas pequenas diferenças, principalmente na região de 2θ entre $10 - 38^\circ$. Esta região é mostrada na Figura 18 para as amostras da série Cu-Fe. Além das alterações observadas no tamanho das partículas, o que se pode inferir a partir da largura dos picos, percebe-se um pequeno deslocamento na posição dos picos. As linhas tracejadas, posicionadas na amostra inicial ($\text{Cu}^{\text{II}}0\%$), permitem acompanhar este deslocamento dos picos para valores maiores de 2θ . De acordo com a relação de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$ ou $d = \lambda / (2 \sin \theta)$), este deslocamento indica uma diminuição no espaçamento d , e conseqüentemente uma diminuição do parâmetro de rede a da célula unitária cúbica.

De maneira a explorar estas alterações estruturais foram calculados os parâmetros de rede da célula cúbica utilizando-se a posição (2θ) dos picos indexados na Figura 16. Os parâmetros obtidos são mostrados na Figura 19. Percebe-se que a amostra de azul da Prússia, composto sem Cu^{II} , apresenta o maior parâmetro de rede. Este parâmetro sofre uma redução monotônica a medida que Fe^{II} é substituído por Cu^{II} na estrutura. A tendência é aproximadamente linear ao longo das amostras, com exceção da fase $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$ que apresenta um decréscimo significativo.

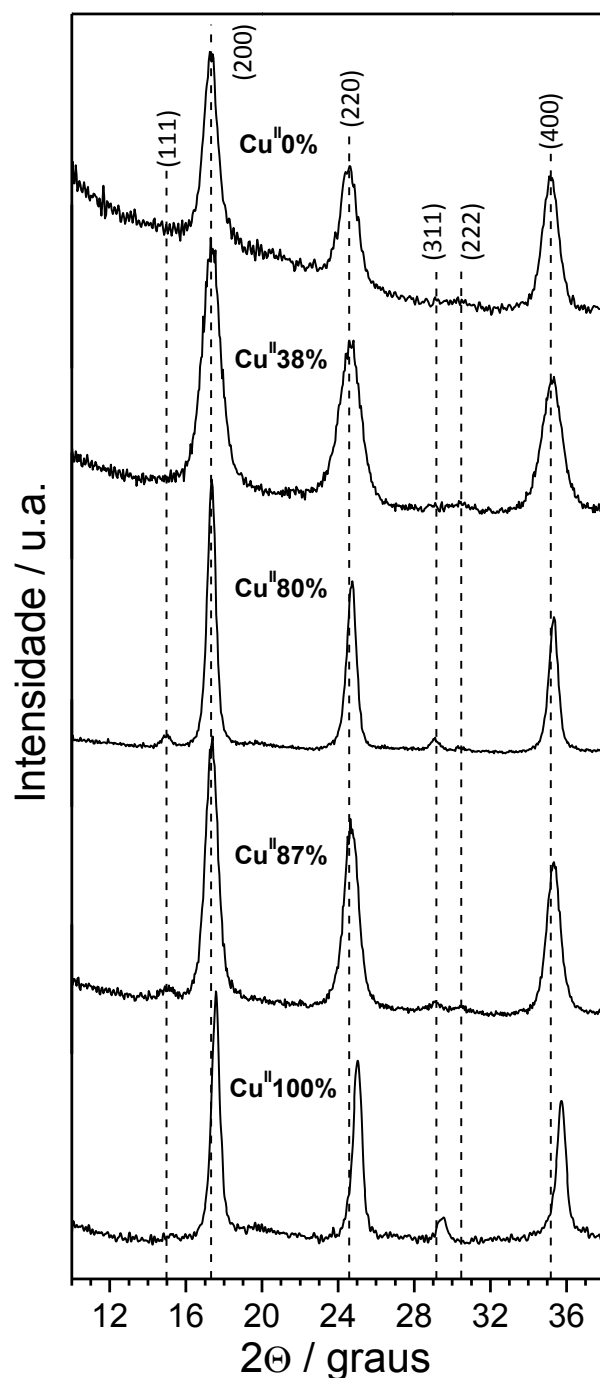
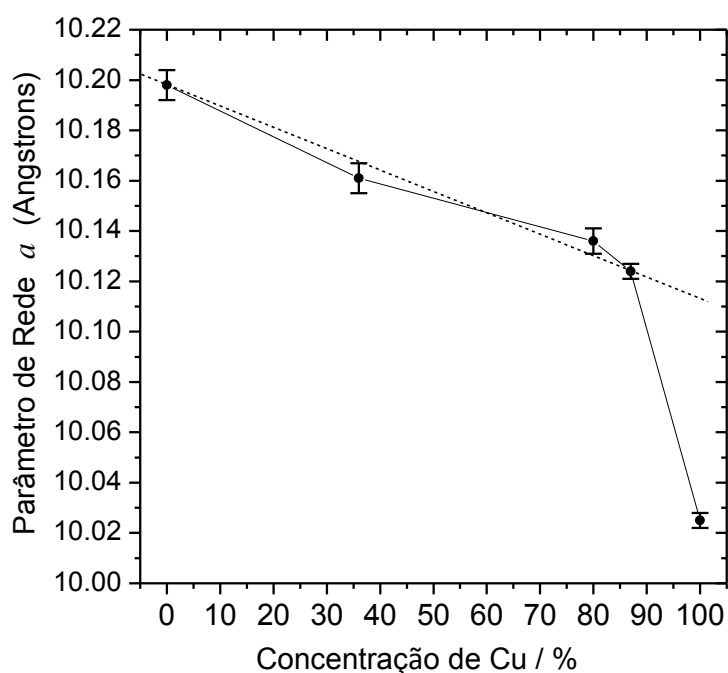


Figura 18. Região selecionada dos difratogramas de raios-x das amostras $\text{Cu}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{3-x}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde a fração de Cu está expressa e porcentagem. A amostra $\text{Cu}^{\text{II}}0\%$ corresponde ao $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Esta tendência linear observada nos valores iniciais sugere um comportamento bastante conhecido para soluções sólidas. Sabe-se que soluções binárias do tipo A_{1-x}B_x apresentam uma relação empírica que indica que os parâmetros de rede das fases na forma de soluções sólidas ($a_{\text{A}_{1-x}\text{B}_x}$) estão relacionadas aos parâmetros de rede das fases puras (a_{A} e a_{B}) de acordo com a seguinte equação, chamada de **Lei de Vegard** [68,69]:

$$a_{\text{A}_{1-x}\text{B}_x} = a_{\text{A}}(1-x) + a_{\text{B}}x \quad (\text{Equação 6})$$



Raio iônico (Å)		
Fe ^{II} (VI)	HS	0,78
	LS	0,61
Fe ^{III} (VI)	HS	0,64
	LS	0,55
Cu ^{II} (VI)	-	0,73

Figura 19. Valores dos parâmetros de rede da célula unitária cúbica (Fm-3m) das amostras da série Cu-Fe ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). As barras de erro foram obtidas a partir dos desvios resultantes do cálculo pelo método dos mínimos quadrados. A linha tracejada guia um comportamento linear de acordo com a lei de Vegard. A tabela a direita mostra os raios iônicos para as prováveis espécies envolvidas. O número (VI) se refere ao estado de coordenação do íon, HS e LS indicam os estados alto-spin e baixo-spin.

Uma representação gráfica da tendência esperada pela Lei de Vegard é mostrada como uma linha tracejada na Figura 19. Isso demonstra que as amostras iniciais da série substitucional Cu-Fe apresentam um comportamento de solução sólida. Apenas o último ponto, referente a amostra 100% substituída foge ao comportamento esperado. Entretanto, baseado nas discussões já realizadas, pode-se inferir que este comportamento se deve a alterações estruturais decorrentes da possível mudança do grupo espacial Fm-3m, predominante nas amostras iniciais da série, para o grupo Pm-3m, atribuído a amostra Cu^{II}100%. Outro aspecto relevante a ser discutido são as razões para a redução no parâmetro de rede das fases contendo Cu^{II}. Usualmente este tipo de comportamento pode ser facilmente compreendido quando são analisados os raios iônicos das espécies envolvidas. A Tabela inserida na Figura 19 apresenta os valores dos raios iônicos [70] para os íons de Fe e Cu, em coordenação VI e nos estados de alto e baixo spin. Como já comentado, estudos por espectroscopia Mössbauer indicam que os estados eletrônicos das espécies envolvidas no azul da Prússia são o Fe^{II}/baixo-spin e o Fe^{III}/alto-spin. Comparando-se os valores percebe-se que o raio iônico do Cu^{II} (73 pm) é significativamente superior aos raios dos íons de Fe

(61 e 64 pm). Isso sugere a ocorrência de um comportamento contrário ao esperado; uma vez que íons Cu^{II} maiores deveriam promover um aumento no parâmetro de rede.

Efeitos similares em soluções sólidas de hexacianometalatos têm sido abordados por alguns autores (p.e. Fe-Co e Ni-Fe-Co) [71], que relatam uma tendência nos parâmetros de rede em acordo com as mudanças nos raios iônicos. Todavia, em espécies envolvendo íons de Cu (p.e. Cu-Ni e Cu-Fe-Co) [71,72], tendências contrárias também tem sido observadas. Apesar de nenhuma explicação ter sido proposta, acreditamos na ocorrência de distorções de Jahn-Teller, típicas de complexos de Cu²⁺. É conhecido o fato de que distorções de Jahn-Teller em modo cooperativo podem levar a distorções e transições estruturais, podendo explicar uma redução no parâmetro de rede.

Os difratogramas coletados foram ainda utilizados para uma análise estimada do tamanho das partículas dos materiais obtidos. Este procedimento é normalmente feito utilizando-se a clássica metodologia de Scherrer [73], a qual aplica a seguinte equação para um cálculo estimado:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde L é o tamanho do cristalito, λ o comprimento de onda da radiação utilizada (Cu-K α), θ é ângulo de Bragg do pico considerado (em radianos), β é a largura a meia altura (FWHM – ‘full width at half maximum’) do mesmo pico e K é uma constante que considera aspectos geométricos do cristal, a distribuição de tamanhos e o método para a determinação de β [74]. Um trabalho recente [75] propôs uma metodologia de Scherrer modificada de maneira a considerar diversas reflexões para uma estimativa mais exata do tamanho de partícula. Esta metodologia utiliza a equação abaixo, que permite o cálculo de L a partir de um gráfico de $\ln\beta$ vs. $\ln(1/\cos\theta)$. Neste gráfico o coeficiente linear corresponde a $\ln(K\lambda/L)$.

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{K\lambda}{L}\right) + \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

Utilizando-se este procedimento a dimensão das partículas dos materiais da série substitucional Cu-Fe foi determinada, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 20. Estes resultados indicam um tamanho de partículas bastante reduzido, da ordem de 7 – 15 nm. Esta informação está em acordo com as metodologias empregadas e com as características da suspensão inicial obtida na reação de precipitação. Muitas vezes o azul da Prússia é descrito em duas formas, solúvel ou insolúvel. Na prática é um composto altamente insolúvel, mas obtido na

forma de uma suspensão coloidal de difícil separação. O uso de procedimentos de diálise para purificação e filtração em membrana é essencial para obtenção dos materiais.

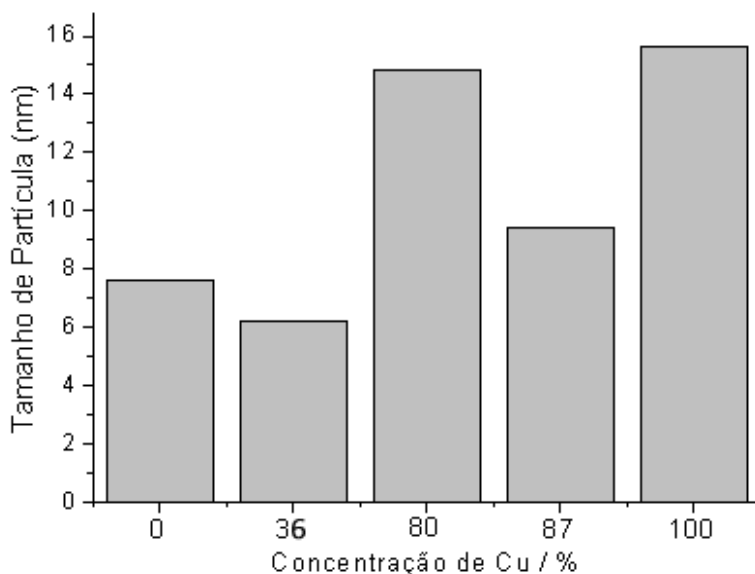


Figura 20. Diagrama de barras com o tamanho de partículas das amostras da série Cu-Fe, determinadas pelo método de Scherrer modificado.

Materiais na forma de partículas de dimensão tão reduzida são bastante adequados ao uso em dispositivos para armazenagem de energia como espécies eletroquimicamente ativas [76]. Tais partículas favorecem os processos de difusão no estado sólido, onde o caminho de difusão dos íons ao longo da estrutura cristalina é bastante reduzido. Este fato permite assim reações de inserção/desinserção (descarga/carga) mais rápidas que podem levar a maiores densidades de potência.

IV.3. Análise Morfológica e Estrutural – Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma poderosa ferramenta para o estudo de materiais nanoestruturados, possibilitando análises tanto morfológicas (forma e dimensão de partículas), cristalográficas, químicas e eletrônicas. No entanto, uma das necessidades para este tipo de análise é a estabilidade da amostra no ambiente de vácuo da coluna de elétrons, e a estabilidade mediante a ação do feixe de alta energia (200 kV). No caso dos compostos hexacianoferratos foi encontrada uma enorme dificuldade no estudo por TEM. É conhecido o fato de que compostos metalorgânicos e haletos são extremamente sensíveis à ação do feixe de elétrons, sofrendo forte degradação e amorfização. Este fenômeno é um efeito típico de dano em amostras conhecido como radiólise [77], no qual o feixe de elétrons promove a quebra de ligações químicas, e eventual aquecimento, degradando a estrutura do material analisado. As amostras

aqui analisadas se mostraram extremamente sensíveis ao feixe, sofrendo completa degradação em poucos segundos de exposição. Como uma alternativa na diminuição deste efeito, o estudo foi realizado em um equipamento operando a 300kV. Mesmo nestas condições de tensão mais elevada, onde ocorre uma diminuição na secção de choque para eventos inelásticos de radiólise [78], a análise foi bastante dificultada pela rápida degradação das nanopartículas observadas. A Figura 21 mostra algumas imagens obtidas em condições de alta resolução (HRTEM – ‘High Resolution Transmission Electron Microscopy’) da amostra de azul da Prússia, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$ ($\text{Cu}^{\text{II}}0\%$).

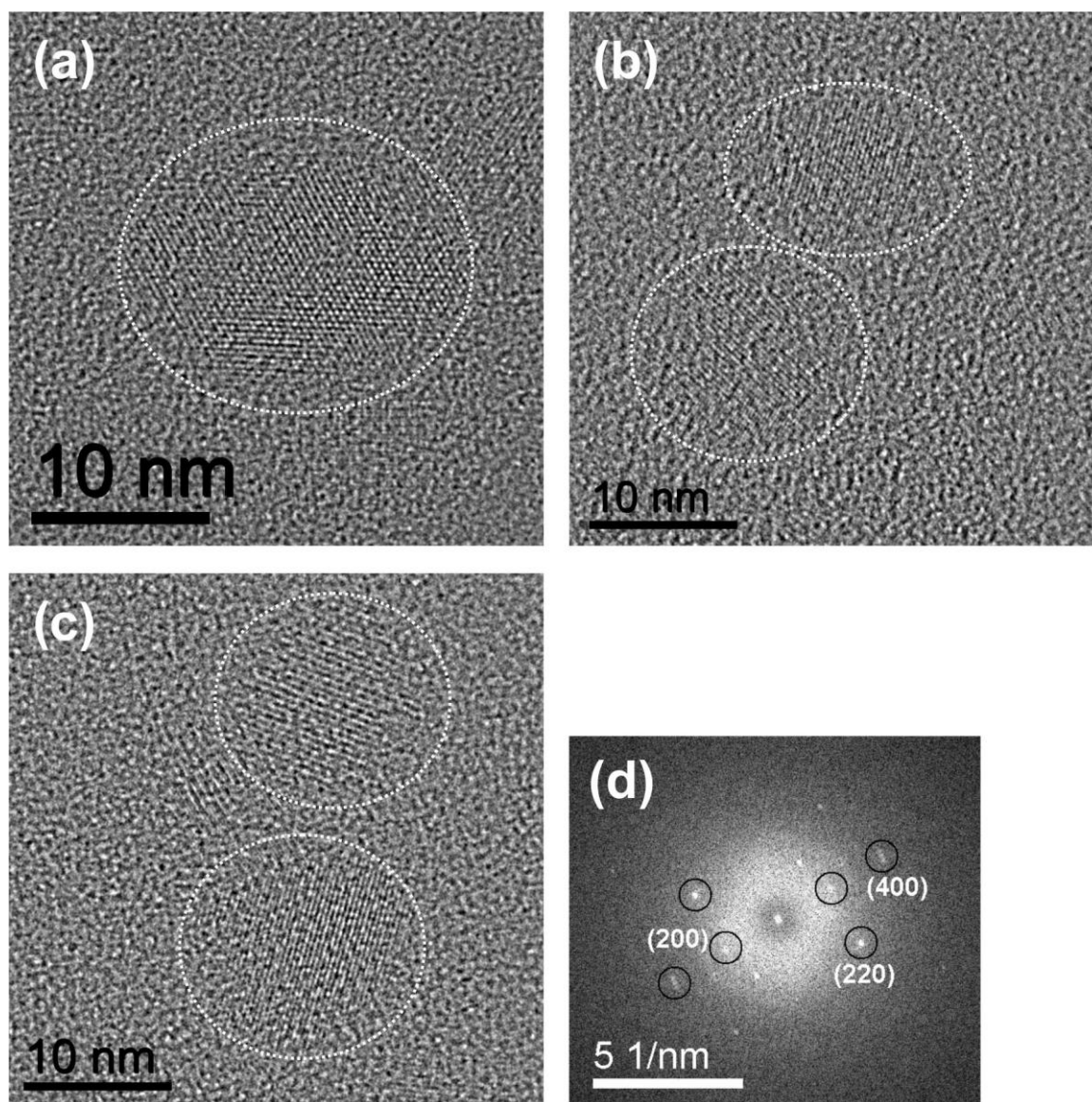


Figura 21. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), operando em 300 kV, da amostra $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$ ($\text{Cu}^{\text{II}}0\%$). Imagens de (a-c) mostram nanopartículas típicas e representativas da amostra analisada, onde os círculos delimitam algumas das nanopartículas, de maneira a facilitar a visualização. (d) Transformada de Fourier (FFT - ‘Fast Fourier Transform’) da imagem mostrada em (c). No padrão obtido estão identificados os conjuntos de espaçamentos relativos aos planos cristalográficos (400), (220) e (200) da estrutura Fm-3m do composto estudado.

As imagens mostradas nas Figuras 21a-c foram rapidamente adquiridas durante a análise de maneira a evitar degradação severa da estrutura do composto. As imagens estão em bom acordo com os resultados obtidos nas análises de tamanho de partícula pela equação de Scherrer, evidenciando a presença de nanopartículas cristalinas. Apesar da difícil visualização das nanopartículas sobre o filme de carbono amorfo é possível perceber uma geometria aproximadamente esférica, mas irregular, e a presença de franjas de rede características de materiais cristalinos. A Figura 21d mostra a transformada de Fourier (FFT) da imagem apresentada em (c). O uso da FFT é um procedimento usual para representar a imagem no espaço de frequências e assim analisar as franjas de rede existentes como vetores de espaço recíproco. Deste modo, os conjuntos de vetores de espaço recíproco (em unidades de nm^{-1}) podem ser utilizados para a determinação mais precisa do espaçamento entre planos nas imagens (franjas de rede); onde o espaçamento $d = 1/g$, sendo g a distância do vetor em nm^{-1} . A partir das distâncias calculadas foi possível atribuir à FFT os planos cristalográficos (400), (200) e (220), com espaçamentos correspondentes a 0,253 nm, 0,508 nm e 0,359 nm, respectivamente; valores estes característicos da fase cúbica $Fm-3m$ identificada por difração de raios-x.

Em função da enorme dificuldade para análise destes sistemas, devido a radiólise severa, não foi possível realizar análises adicionais mais aprofundadas como difração de elétrons ou análises espectroscópicas. Outras amostras estudadas apresentaram as mesmas características deste material, tanto quanto a morfologia, dimensão e cristalinidade. Em função desta grande similaridade e da impossibilidade de análises mais aprofundadas optou-se por apresentar apenas as imagens do composto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$ (Cu^{II} 0%).

IV.4. Análise Eletroquímica – Estudos Iniciais por Voltametria Cíclica

Neste item serão apresentados e discutidos alguns resultados obtidos inicialmente na caracterização eletroquímica dos compostos preparados. Estes estudos preliminares têm como objetivo avaliar a ocorrência de processos redox reversíveis mediante reações de eletroinserção iônica. A técnica usual para este tipo de estudo preliminar é a voltametria cíclica. Apesar de ser a ferramenta de estudo eletroquímico mais amplamente usada, no estudo de materiais aplicados a baterias recarregáveis de inserção, a voltametria é uma técnica secundária. Os parâmetros energéticos dos materiais, bem como a reversibilidade e estabilidade das reações de eletroinserção, são mais bem explorados através de ciclos galvanostáticos (carga/descarga). A voltametria é, no entanto uma ferramenta de avaliação inicial rápida dos sistemas de maneira a

identificar a ocorrência de processos redox reversíveis, bem como reações secundárias irreversíveis associadas a processos de decomposição ou reações de conversão.

Nestes estudos foram utilizados eletrodos compósitos suportados em fios de platina em célula de três eletrodos. Na Figura 22 são mostrados alguns voltamogramas obtidos para os materiais $\text{Cu}^{\text{II}}100\text{-HCFe}^{\text{III}}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}87\text{-HCFe}^{\text{III}}$, nos eletrólitos de LiNO_3 e NaNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 80 mV.s^{-1} .

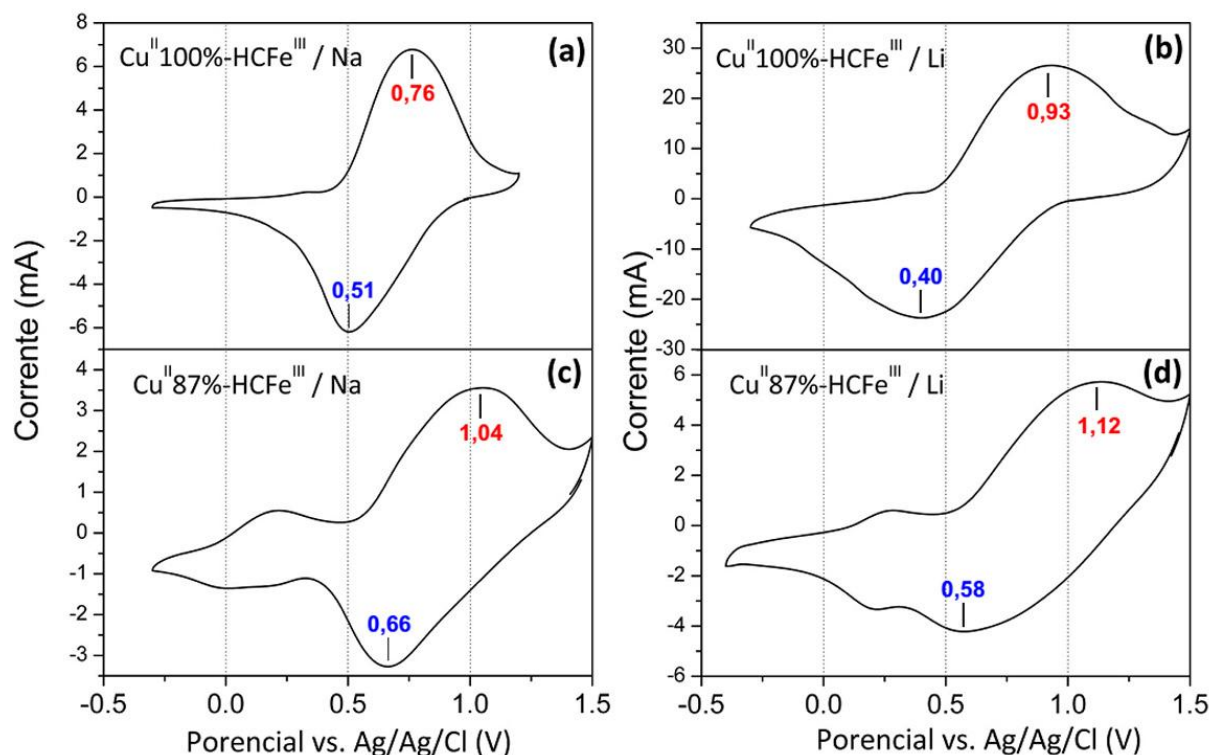


Figura 22. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodos de $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$ em (a) NaNO_3 - $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e (b) LiNO_3 - $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e de $\text{Cu}^{\text{II}}87\%$ em (c) NaNO_3 - $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) LiNO_3 - $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, numa velocidade de varredura de 80 mV.s^{-1} .

A forma dos voltamogramas é característica de processos redox reversíveis com a formação de picos anódicos (desinserção de íons em corrente positiva) associados a processos de oxidação e picos catódicos (inserção de íons em corrente negativa) associados a processos de redução. A dinâmica desses processos pode ser compreendida de modo simplificado como a passagem do íon através da interface eletrólito/eletrodo e a ocupação ou desocupação dos sítios disponíveis na estrutura do material eletroquimicamente ativo, de maneira concomitante a transferência redox nos sítios metálicos. Os voltamogramas obtidos mostraram grande repetibilidade ao longo de diversos ciclos e em diferentes velocidades de varredura. Pelos voltamogramas é possível identificar a influência do conteúdo de cobre na estrutura e do íon usado na reação de eletroinserção (Na^+ ou Li^+). Claramente percebe-se que na amostra $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$

(figs. 22a e 22b) as reações estão associadas a um único par de picos redox, indicando de fato a existência de um único par redox, ou, muito raramente, de processos concomitantes nos mesmos potenciais. Já a amostra Cu^{187%} (figuras 22c e 22d) apresenta dois pares redox, associados a dois pares de picos. Estas diferenças significativas não podem ser facilmente explicadas, exigindo estudos adicionais.

Percebe-se ainda uma influência mais sutil associada à inserção/desinserção de íons Na⁺ ou Li⁺. Comparando-se as figuras 22a com 22b e 22c com 22d percebe-se que a inserção de íons Li⁺ leva a oxidação para potenciais mais positivos, bem como reduz o processo de desinserção para potenciais mais negativos. Este efeito pode ser atribuído ao fato de que o lítio apresenta um potencial redox mais negativo que o sódio, e assim se localiza num estado mais elevado de energia (potencial químico). A inserção de íons Li⁺ na estrutura desloca o nível de Fermi para energias ligeiramente superiores em relação ao Na⁺. Outro fator são as interações eletrostáticas mais fortes dos íons Li⁺ com a estrutura do material, o que favorece também um aumento do potencial. Estes mesmos fatores podem levar ao alargamento observado nos picos redox envolvendo Li⁺.

Estes estudos preliminares, realizados em todos os materiais, demonstraram a ocorrência de reações redox de eletroinserção e com comportamentos ligeiramente diferenciados quanto aos potenciais característicos. Estes resultados demonstram a viabilidade inicial de aplicação destes materiais em armazenagem de energia, mas sem fornecer evidências quanto à reversibilidade dos processos ou capacidade associada.

IV.5. Análise Eletroquímica – Ciclos Galvanostáticos (Cronopotenciometria)

Esta técnica é a principal ferramenta de estudo eletroquímico de sistemas aplicados a armazenagem de energia. Ela permite um controle da ocorrência das reações associadas a inserção/desinserção iônica através da delimitação dos potenciais máximos para oxidação e redução, além de controlar a taxa, ou velocidade, de ocorrência destes processos. Deste modo, pode-se explorar a capacidade de energia do material (quantidade de carga, mA.h, armazenada), bem como sua capacidade de potência (a viabilidade do material em fornecer altas capacidades de energia, mesmo em altas velocidades de descarga). O experimento é realizado em corrente constante, estabelecendo-se os limites de potencial superior e inferior, registrando-se o potencial em função do tempo. O sentido da corrente é invertido de maneira a promover as reações de inserção (aumento do potencial) e desinserção (diminuição do potencial) repetidamente. De maneira a explorar diferentes velocidades de carga/descarga, e assim a velocidade de ocorrência dos processos, a corrente é alterada após um conjunto de ciclos. Como já abordado

anteriormente, a corrente utilizada é expressa em taxa-C. A Figura 23 mostra um resultado típico obtido neste experimento. Os valores de tempo (s) podem ser convertidos a capacidade de energia (mA.h.g^{-1}) a partir dos valores de corrente utilizadas e da massa de material eletroquimicamente ativa presente no eletrodo. Nos estudos aqui realizados utilizou-se uma massa de material ativo por eletrodo em torno de 30 mg.

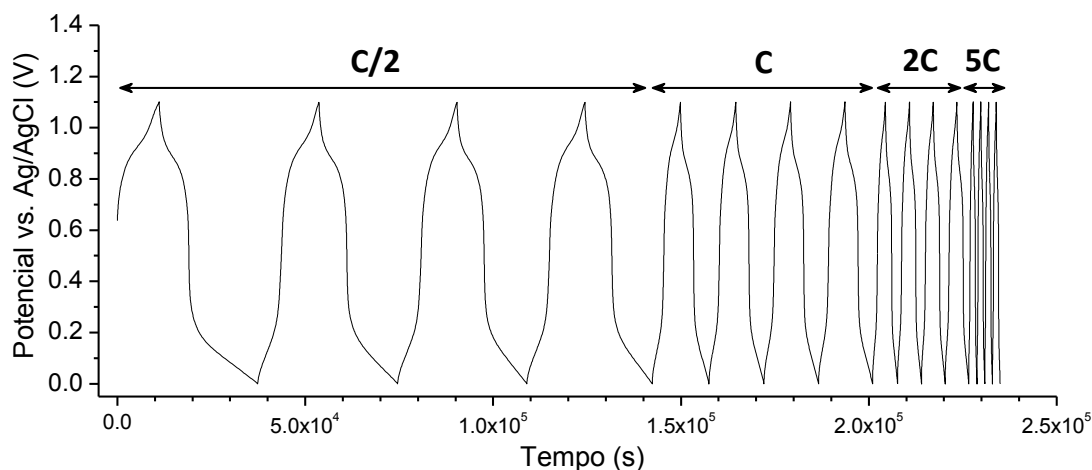


Figura 23. Resultado ilustrativo de uma curva de carga/descarga realizada entre os limites de potencial de 0V (estado mais reduzido) a 1,1V (estado mais oxidado), em diferentes taxas de corrente (C/2, C, 2C e 5C).

O perfil das curvas de carga/descarga reflete o potencial redox em que ocorrem as reações de eletroinserção/desinserção, um parâmetro originado da resposta eletrônica do material ativo frente a concentração de íons na sua estrutura. A formação de patamares de potencial indica a ocorrência de processos redox significativos, enquanto regiões com mudanças rápidas no potencial indicam que não há a ocorrência de processos redox relevantes a capacidade do dispositivo. No exemplo ilustrativo da Figura 23, percebe-se que a capacidade de descarga do eletrodo (regiões da curva com diminuição no potencial) é determinada pela ocorrência de, pelo menos, dois processos redox; um em torno de 0,9 V e outro a 0,1 V. Deve-se enfatizar que os potenciais característicos de ocorrência desses processos são bastante dependentes da taxa de corrente utilizada, uma vez que correntes elevadas promovem quedas ôhmicas mais significativas (devido a resistência intrínseca da célula), alterando assim o potencial de ocorrência dos processos redox na curva registrada.

Como os estudos eletroquímicos foram realizados em dois meios iônicos diferentes, sódio e lítio, os resultados serão inicialmente apresentados separadamente e depois analisados de maneira comparativa. Nos estudos de carga/descarga realizados os materiais foram submetidos sucessivamente a ciclos em diferentes taxas, sendo 4 ciclos em taxa C/2, quatro em 1C, quatro em 2C e quatro em 5C. Alguns materiais foram ainda submetidos a ciclos em 10C e 20C.

IV.5.1. Estudos Eletroquímicos em Eletrólito de $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Inicialmente serão apresentados alguns ciclos de carga/descarga dos materiais de maneira a avaliar comparativamente os processos eletroquímicos de eletroinserção. Na Figura 24, as curvas apresentadas permitem comparar os compostos $\text{Cu}^{\text{II}}100\text{-HCFe}^{\text{III}}$ e $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$; o hexacianoferrato(III) de cobre e o hexacianoferrato(II) de cobre. É mostrada apenas a primeira curva de carga/descarga a que os materiais foram submetidos (em taxa C/2) e a quarta curva na condição padrão de 1C (ou seja, após 8 ciclos), onde se espera que o material já tenha atingido uma condição de estabilidade nos processos redox.

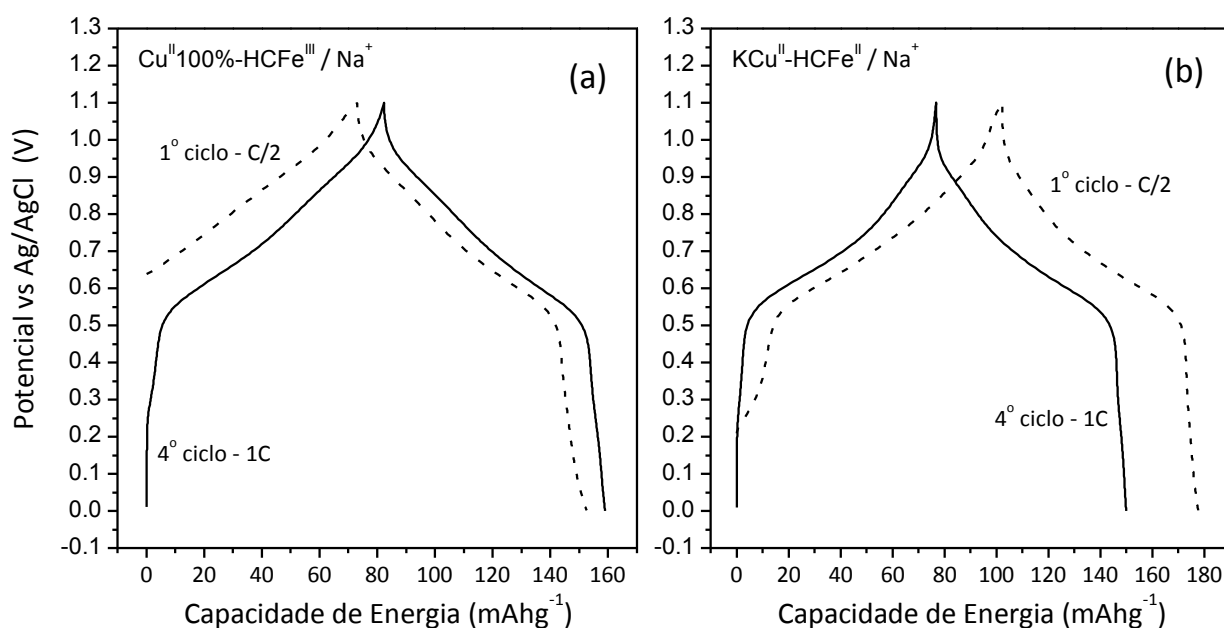


Figura 24. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos (a) $\text{Cu}^{\text{II}}100\text{-HCFe}^{\text{III}}$ e (b) $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$, na faixa de potencial de 0 – 1,1 V. São apresentadas o primeiro ciclo obtidos em taxa C/2, e o quarto em taxa 1C, obtidos no eletrólito $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Observa-se que na região de potencial estudada ambos os materiais apresentam eventos de transferência redox de 1 – 0,5 V, de maneira quase monotônica e sem a formação de um patamar bem definido. A capacidade observada em cada curva de carga ou descarga é de cerca de 80 mA.h.g⁻¹, e se mostram muito similares. Estes resultados indicam que mesmo que os compostos tenham sido preparados a partir de diferentes espécies, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, quando submetidos a reações eletroquímicas consecutivas de oxidação pela inserção de íons Na^+ , a estrutura eletroquimicamente ativa tende a ser a mesma. O processo de oxidação dos íons de metais de transição mediante a extração de íons, e redução através da inserção iônica, tende a uniformizar ambas as estruturas para condições muito similares, senão idênticas. Este tipo de experimento eletroquímico é uma ferramenta sensível para explorar estas características, uma vez que a capacidade obtida está relacionada aos sítios estruturais existentes e aos centros de

transferência redox (neste caso, os pares $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$), e o perfil da curva de potencial reflete diretamente o estado eletrônico na estrutura de bandas dos materiais. Um fato relevante a ser observado nestas curvas, é chamado potencial de nascimento, ou seja, o potencial da célula no seu estado inicial. No caso do material $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$ ele é de 0,65 V, e no $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$ de 0,2 V. Como comentado, este potencial reflete o estado eletrônico do material, e pode ser interpretado como uma consequência direta da presença de íons K^+ na estrutura. Do mesmo modo que a eletroinserção de íons Li^+ ou Na^+ , a presença do K^+ na rede aumenta a densidade de estados na estrutura de bandas, elevando a energia do nível de Fermi. Este aumento leva a diminuição observada no potencial de célula. Este fato é uma evidência adicional da presença de íons na estrutura do material.

Na Figura 25, do mesmo modo, são apresentados o primeiro ciclo em C/2 e o quarto ciclo em taxa 1C, para os materiais da série $\text{Cu-Fe}^{\text{III}}$.

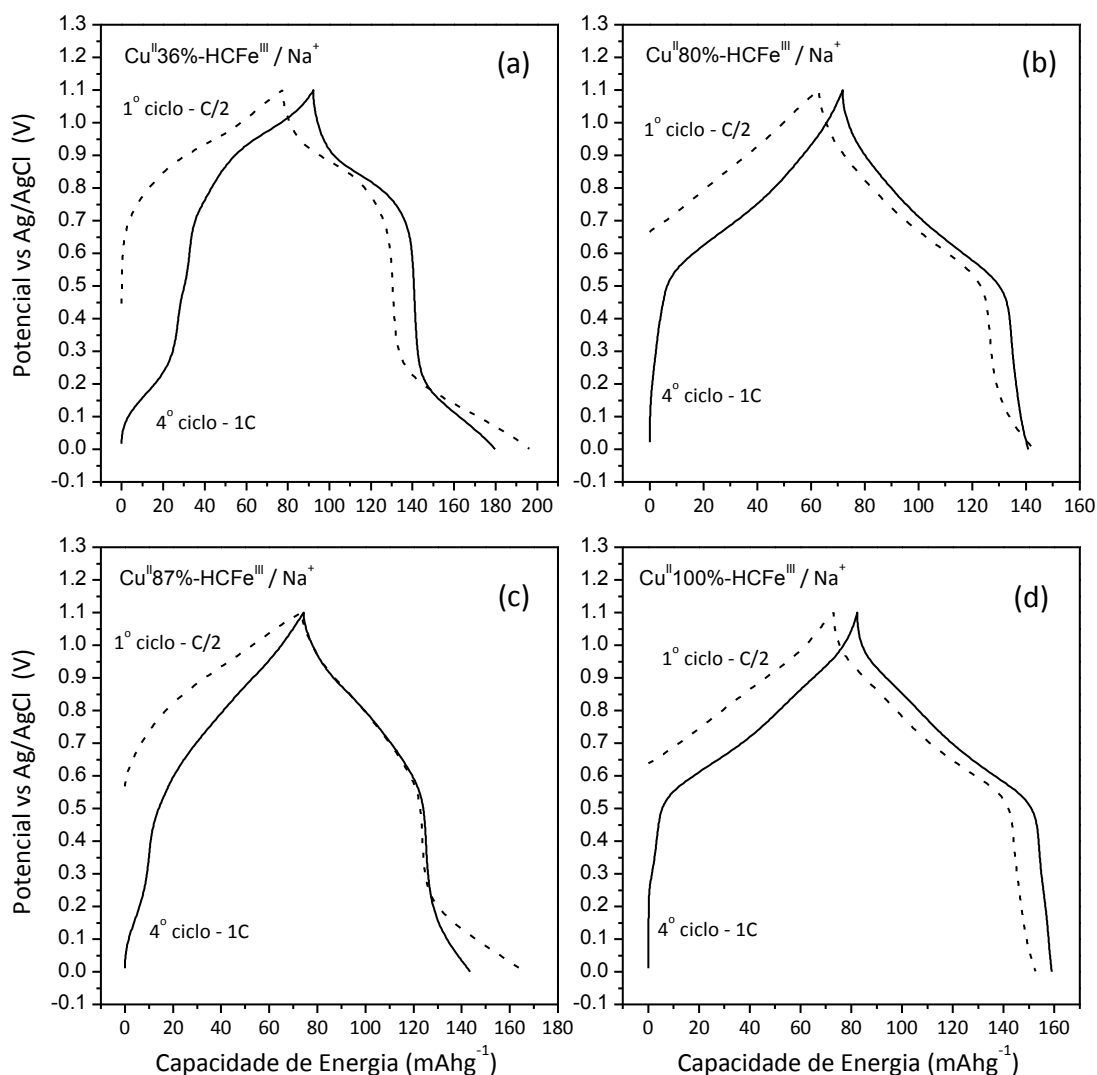


Figura 25. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos (a) $\text{Cu}^{\text{II}}36\%$ (b) $\text{Cu}^{\text{II}}80\%$, (c) $\text{Cu}^{\text{II}}87\%$ e (d) $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$, na faixa de potencial de 0 – 1,1 V. São apresentadas o primeiro ciclo obtidos em taxa C/2, e o quarto em taxa 1C, obtidos no eletrólito $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Observa-se que praticamente não há diferenças significativas entre os primeiros ciclos e o quarto. Isso indica que os processos redox e a acomodação de íons na estrutura praticamente se mantém uniforme desde o ciclo inicial. O potencial de nascimento em todos eles se mantém em torno de 0,6 V, o que confirma a previsão de que estes materiais não apresentam íons intersticiais no estado inicial.

Numa análise comparativa entre os diferentes materiais, observam-se dois tipos de perfis de potencial. As amostras contendo 80% e 100% de Cu (Figs. 25b e 25d) mostram um perfil muito similar, com eventos redox na faixa de 1 – 0,5 V, e capacidade de descarga próxima a 80 mA.h.g⁻¹. Já as amostras contendo 36% e 87% de Cu (Figs. 25a e 25c) apresentam dois eventos, sendo um em torno de 0,9 V e outro em 0,1 V. O valor de capacidade de descarga (4º ciclo) obtido na amostra com 87% de Cu é similar as demais; no entanto, o valor resultante da amostra com 36% de Cu é ligeiramente superior. O gráfico mostrado na Figura 26 permite uma análise comparativa entre estas curvas de descarga, indicando capacidades da ordem de 70 – 85 mA.h.g⁻¹ e evidenciando as diferenças nos perfis de potencial.

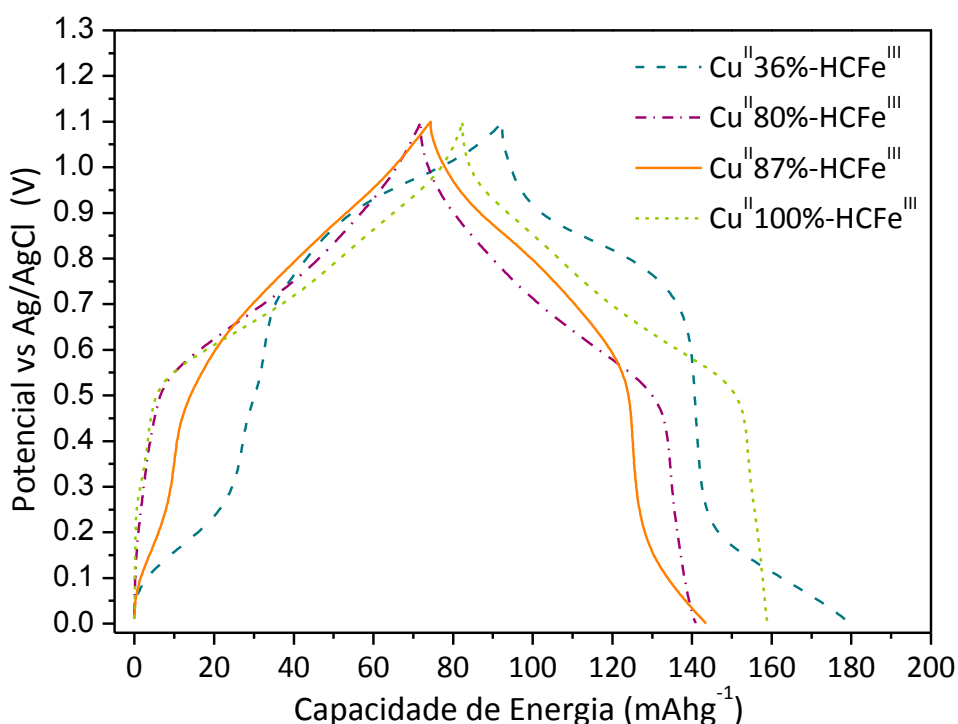


Figura 26. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos da série Cu-Fe^{III}, na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de NaNO₃ – 1,0 mol.L⁻¹. É apresentado o quarto ciclo em taxa 1C.

A Figura 27 apresenta os resultados de capacidades de carga e de descarga obtidos ao longo dos diferentes ciclos realizados e nas diferentes taxas aplicadas. Este tipo de informação é de enorme relevância na avaliação e estudo de materiais eletroquimicamente ativos em baterias.

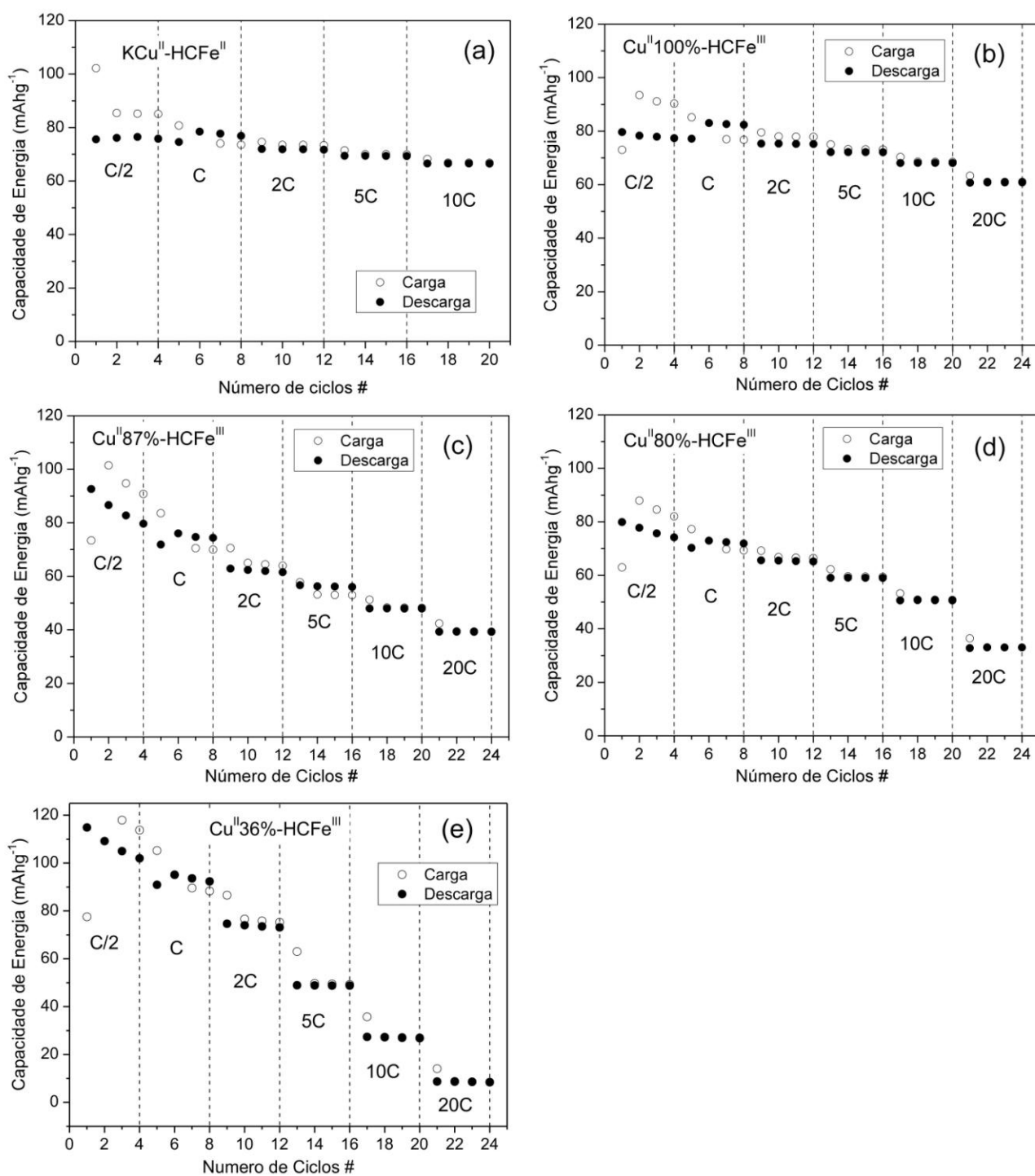


Figura 27. Valores de capacidades de carga (○) e descarga (●) em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 2C, 5C, 10C e 20C), na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, para os materiais (a) $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$, (b) $\text{Cu}^{\text{II}}100\%\text{-HCFe}^{\text{III}}$, (c) $\text{Cu}^{\text{II}}87\%\text{-HCFe}^{\text{III}}$, (d) $\text{Cu}^{\text{II}}80\%\text{-HCFe}^{\text{III}}$, (e) $\text{Cu}^{\text{II}}36\%\text{-HCFe}^{\text{III}}$.

A importância desta informação está no fato de que ela torna evidente a capacidade de energia do material estudado, sua reversibilidade ao longo de diferentes ciclos e sua resposta a diferentes condições de operação, ou demandas energéticas. Estes parâmetros são a base para a mensuração e qualificação de materiais potencialmente relevantes à armazenagem de energia.

Todavia, deve-se enfatizar que, para qualquer material aplicado a baterias de inserção iônica, estes parâmetros são altamente dependentes da faixa de potencial na qual foram obtidos. Na prática, cada material deve ter suas condições de operação avaliadas individualmente. Neste estudo, de maneira a viabilizar uma análise comparativa, uma condição única de operação foi pré-definida baseando-se em diversos estudos anteriormente realizados durante o andamento deste trabalho. Nestes estudos, definiu-se a faixa de 0 – 1,1 V para o estudo comparativo dos sistemas aqui propostos.

Analisando-se os resultados da Figura 27 observam-se comportamentos muito similares entre os diferentes materiais. No geral, dentro da faixa de 0 – 1,1 V, os sistemas estudados apresentam capacidades iniciais da ordem de 80 mA.h.g⁻¹; com exceção da amostra Cu^{II}36% que apresenta uma capacidade de energia inicial em cerca de 110 mA.h.g⁻¹, mas sofre com uma significativa perda de capacidade em altas taxas de descarga. Já entre os demais materiais estudados, os sistemas Cu^{II}80% e Cu^{II}87% são também bastante prejudicados em altas taxas. Os materiais Cu^{II}100% e KCu^{II}-HCFe^{III}, apesar da capacidade inicial ligeiramente menor, apresentam uma excelente manutenção da capacidade reversível mesmo quando submetidos a taxas tão altas quanto 20C. A Figura 28 condensa estas informações de maneira bastante clara, onde se observa o decréscimo da capacidade na amostra Cu^{II}36% e a boa estabilidade da amostra Cu^{II}100%.

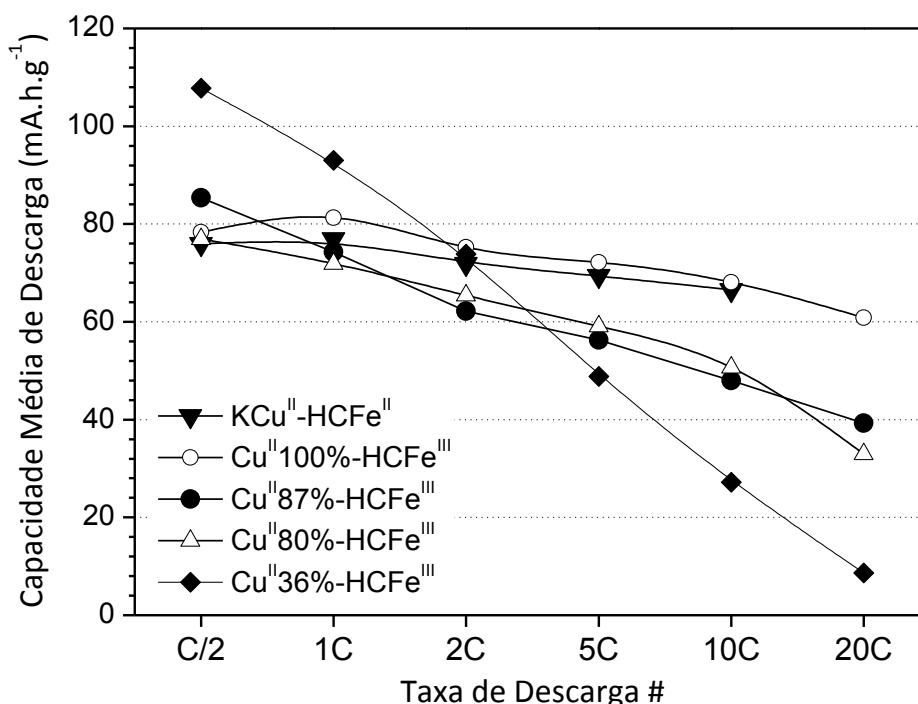


Figura 28. Valores das capacidades médias de descarga nas diferentes taxas utilizadas; avaliadas na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de NaNO₃ – 1,0 mol.L⁻¹.

IV.5.2. Estudos Eletroquímicos em Eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

A análise dos resultados obtidos em eletrólito contendo íons Li^+ será feita do mesmo modo apresentado para o Na^+ . A Figura 29 apresenta a primeira curva de carga/descarga em taxa $C/2$ e a quarta curva em $1C$ para os materiais $\text{Cu}^{\text{II}}100\text{-HCFe}^{\text{III}}$ e $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$, estudados na faixa de potencial de $0,1 - 1,0 \text{ V}$. Aqui, do mesmo modo observado em Na^+ , o potencial de nascimento reforça a proposta da existência de íons K^+ na estrutura. Na amostra $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$ ele é também em torno de $0,6 \text{ V}$ e no $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$ de $0,2 \text{ V}$.

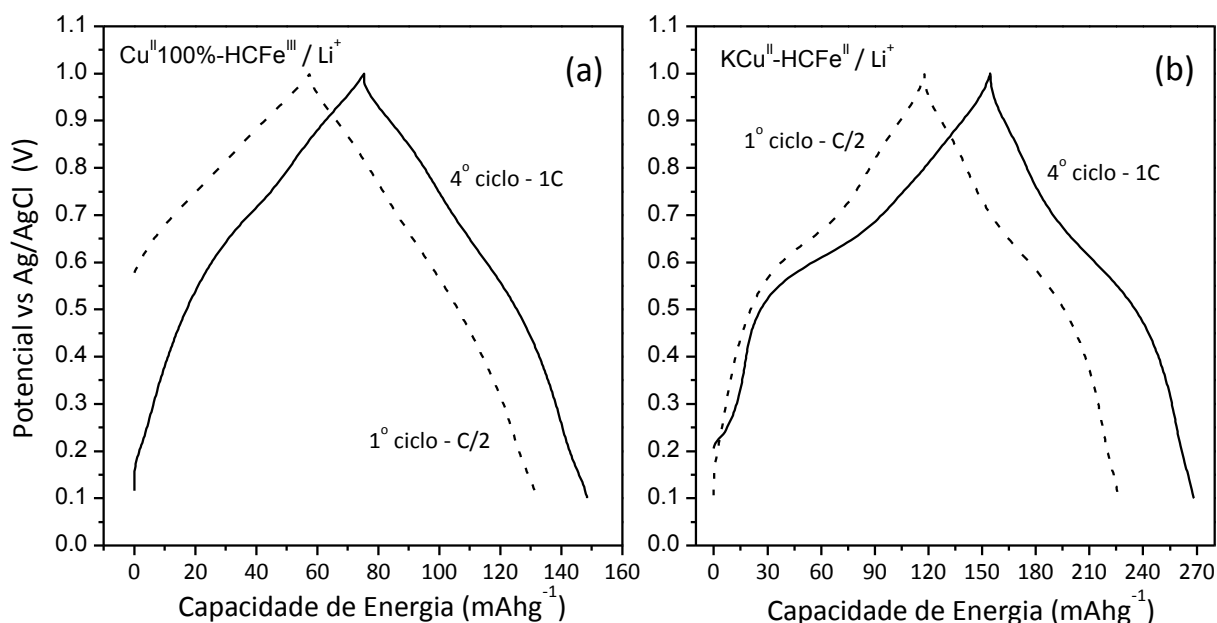


Figura 29. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos (a) $\text{Cu}^{\text{II}}100\text{-HCFe}^{\text{III}}$ e (b) $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$, na faixa de potencial de $0,1 - 1,0 \text{ V}$. São apresentadas o primeiro ciclo obtidos em taxa $C/2$, e o quarto em taxa $1C$, obtidos no eletrólito $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Diferente do que se observou em Na^+ , neste caso, os materiais apresentam eventos de transferência redox em regiões de potenciais ligeiramente diferentes. Percebe-se que tanto na carga quanto na descarga a amostra $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$ apresenta eventos redox em potenciais mais bem definidos, extendendo-se numa faixa mais estreita, próximos a $0,6 \text{ V}$. A amostra $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$ apresenta o perfil de potencial mais monotônico, extendendo-se numa faixa ligeiramente mais larga de potencial. Estes resultados podem ser um indício de que, apesar da grande semelhança, estes materiais possam apresentar pequenas diferenças estruturais nesta condição de operação. A capacidade observada nas curvas de carga/descarga de ambos os materiais é também diferente, sendo da ordem de 70 mA.h.g^{-1} no $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$ e de $110 - 120 \text{ mA.h.g}^{-1}$ no $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$; este último superior ao obtido em Na^+ . Analisando-se os perfis de potencial em ambos os sistemas, Na^+ e Li^+ , percebe-se que os processos redox predominantes estão ocorrendo dentro da faixa estudada. Uma pequena extensão nestes valores não deve levar a mudanças significativas nas capacidades;

podendo levar ainda a efeitos prejudiciais de perda da reversibilidade e eficiência coulômbica. Este ganho de capacidade associada ao uso do lítio pode ser atribuído a efeitos da interação deste íon na rede e suas consequências na estrutura eletrônica.

Na Figura 30, são apresentados o primeiro ciclo em C/2 e o quarto ciclo em taxa 1C, para os materiais da série Cu-Fe^{III} estudados em LiNO₃. Observa-se também que praticamente não há diferenças significativas entre os primeiros ciclos e o quarto. Isso confirma a observação inicial de que a estrutura do material é preservada no processo de inserção/desinserção, mantendo-se reversível e topotático ao longo dos demais ciclos.

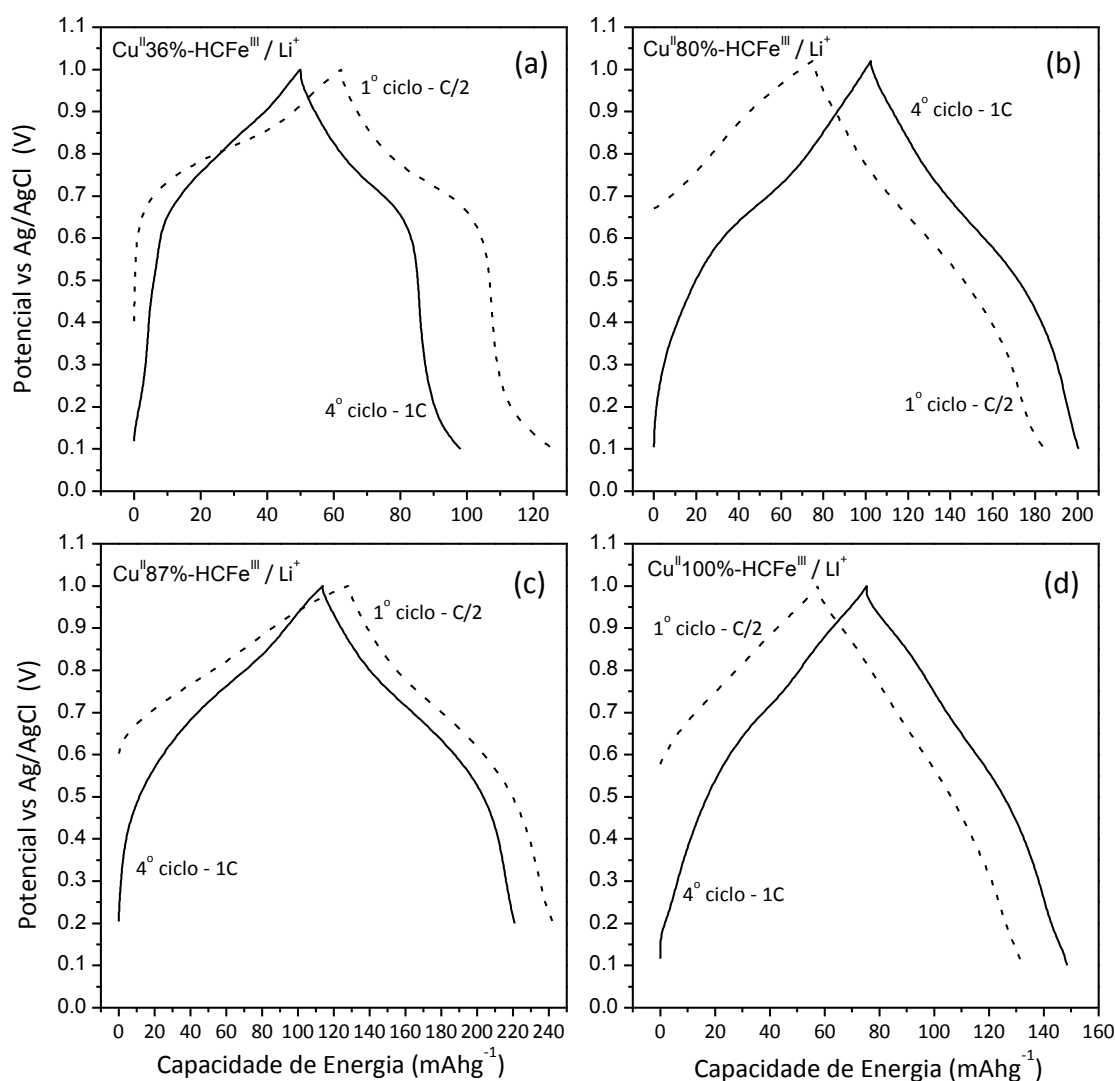


Figura 30. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos (a) Cu^{III}36% (b) Cu^{III}80%, (c) Cu^{III}87% e (d) Cu^{III}100%, na faixa de potencial de 0 – 1,1 V. São apresentadas o primeiro ciclo obtidos em taxa C/2, e o quarto em taxa 1C, obtidos no eletrólito LiNO₃ – 1,0 mol.L⁻¹.

Na inserção de Na⁺ eram observados dois tipos de perfis de potencial. No caso do Li⁺, ele é bastante uniforme nos diferentes materiais, apresentando apenas no Cu^{III}36%, um patamar ligeiramente mais definido. O processo redox principal ocorre numa faixa de potencial que se estende de 0,7 – 0,8 V. Estranhamente, no caso da amostra Cu^{III}36%, a capacidade de descarga

ficou muito inferior à obtida em Na^+ ; sendo de cerca de 50 mA.h.g^{-1} em Li^+ . Nos demais materiais as capacidades obtidas foram de $80 - 110 \text{ mA.h.g}^{-1}$, valores relativamente bons. Os gráficos da Figura 31 permitem uma análise comparativa destas curvas. Nota-se perfis de potencial bastante similares e com capacidades muito próximas, com exceção da amostra $\text{Cu}^{II}36\%$ que se destaca pela baixa capacidade e curva de potencial com inclinações mais acentuadas.

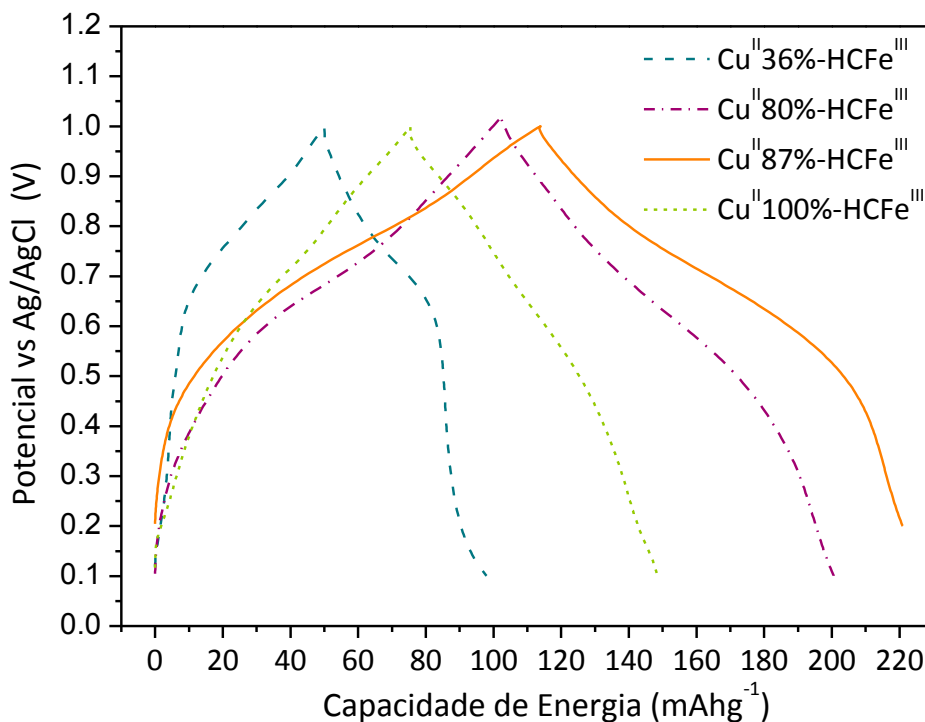


Figura 31. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para os compostos da série Cu-Fe^{III} , na faixa de potencial de $0 - 1,1 \text{ V}$ em eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. É apresentado o quarto ciclo em taxa 1C .

A Figura 32 apresenta os resultados de capacidades de carga e descarga obtidas ao longo dos diferentes ciclos realizados e nas diferentes taxas aplicadas. Analisando-se estes resultados observam-se capacidades muito similares entre os materiais, sendo da ordem de $100 - 120 \text{ mA.h.g}^{-1}$. Percebe-se aqui o desempenho inferior da amostra $\text{Cu}^{II}36\%$, que apresenta uma capacidade inicial ($C/2$) em torno de 60 mA.h.g^{-1} , e um rápido decaimento com o aumento da taxa de descarga. Este fato indica que as propriedades de transporte neste material são bastante prejudicadas na inserção de lítio. Tanto o transporte eletrônico quanto o iônico são fundamentais ao adequado funcionamento dos materiais, sendo que um balanço entre eles leva a um melhor desempenho energético. Estas características serão posteriormente discutidas juntamente com as análises dos coeficientes de difusão.

A Figura 33 resume os dados de capacidades obtidas, destacando o bom desempenho dos materiais estudados. As capacidades reversíveis são da ordem de 110 mA.h.g^{-1} em taxa $C/2$ e de 90

$\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a 20C nas amostras $\text{Cu}^{\text{II}}100\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$ e $\text{KCu}^{\text{II}}-\text{HCFe}^{\text{III}}$. Este é um resultado bastante relevante e destaca a importância tecnológica desta classe de materiais no desenvolvimento de baterias recarregáveis.

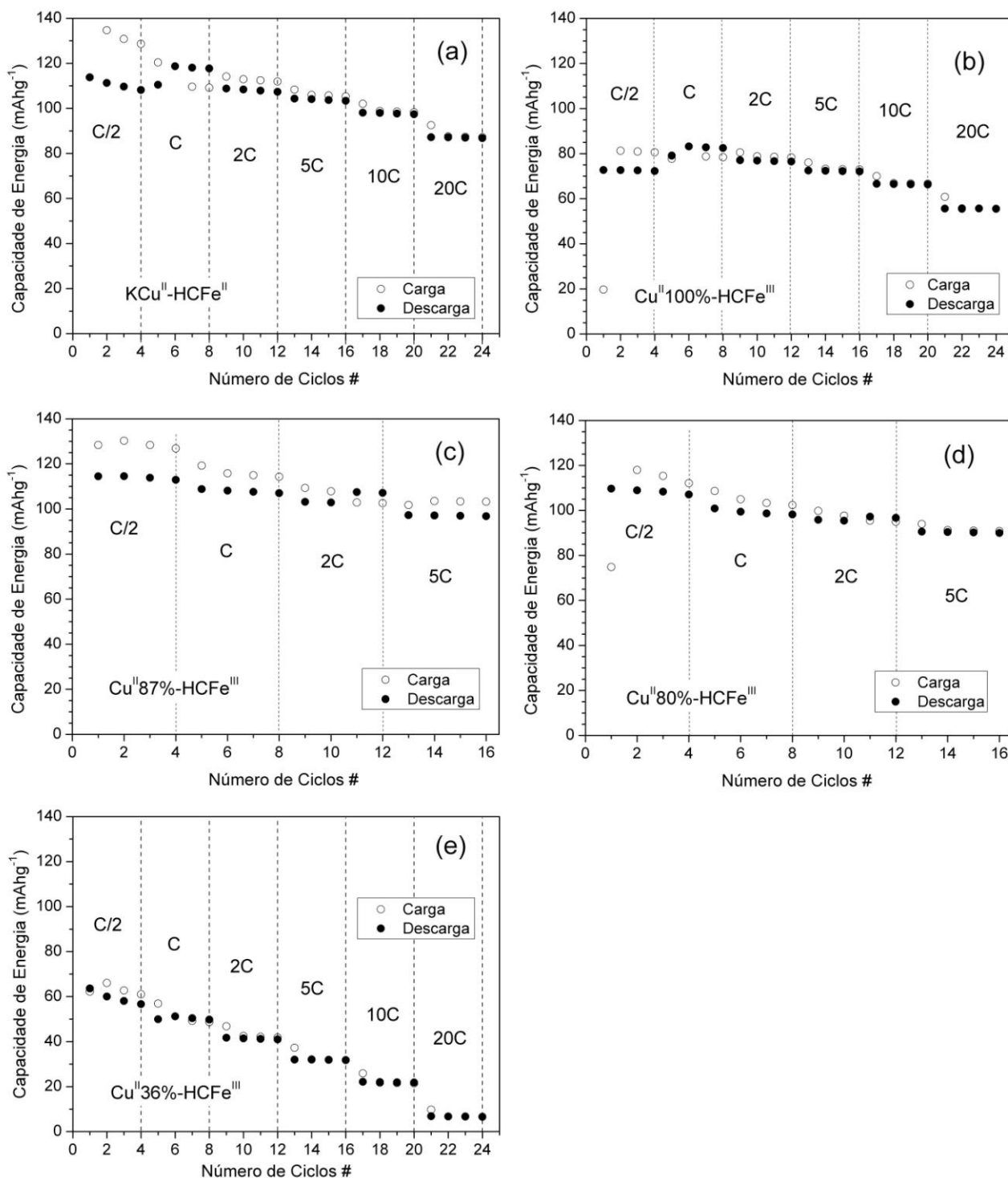


Figura 32. Valores de capacidades de carga (○) e descarga (●) em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 2C, 5C, 10C e 20C), na faixa de potencial de 0,1–1,0 V em eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, para os materiais (a) $\text{KCu}^{\text{II}}-\text{HCFe}^{\text{III}}$, (b) $\text{Cu}^{\text{II}}100\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$, (c) $\text{Cu}^{\text{II}}87\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$, (d) $\text{Cu}^{\text{II}}80\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$, (e) $\text{Cu}^{\text{II}}36\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$.

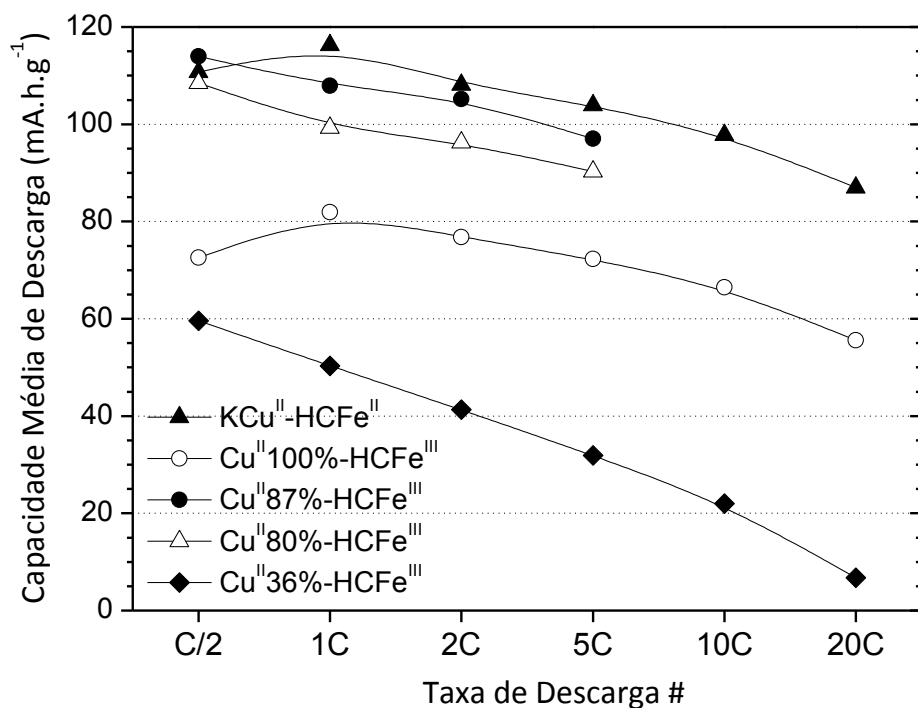


Figura 33. Valores das capacidades médias de descarga nas diferentes taxas utilizadas; avaliadas na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V em eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

IV.6. Análise Eletroquímica – Curvas de Capacidade Diferencial (dQ/dV)

As curvas de capacidade diferencial correspondem à primeira derivada das curvas de carga/descarga, onde o eixo de tempo (ou capacidade) é convertido para valores de carga. A derivada torna evidente a formação de patamares nas curvas de carga/descarga (Potencial x Capacidade), permitindo uma identificação mais precisa dos processos redox envolvidos. A dQ/dV é analisada do mesmo modo que uma voltametria cíclica. No entanto, diferente da voltametria, as curvas dQ/dV representam a ocorrência das reações em toda a massa de material eletroquimicamente ativo no eletrodo estudado.

IV.6.1. Estudos Eletroquímicos em Eletrólito de $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Na Figura 34 são mostradas as curvas dQ/dV obtidas com a eletroinserção de íons Na^+ . Estes dados foram obtidos a partir da diferenciação do quarto ciclo de carga/descarga em taxa 1C. Os dados foram organizados de modo similar a uma voltametria cíclica, de modo a expressar o processo de oxidação (desinserção iônica) na parte superior, e a redução (inserção iônica) na parte inferior. A sobreposição das curvas dos diferentes materiais permite identificar uma clara variação nos potenciais dos processos redox ocorridos. Pode-se destacar inicialmente a existência de um par redox em potencial próximo a 0,1V (observado apenas nas amostras com 36% e 87% de Cu), e outros dois em torno de 0,6V e 0,9V. Os diferentes comportamentos observados tornam evidente o papel do cobre na modificação das propriedades físico-químicas dos materiais analisados.

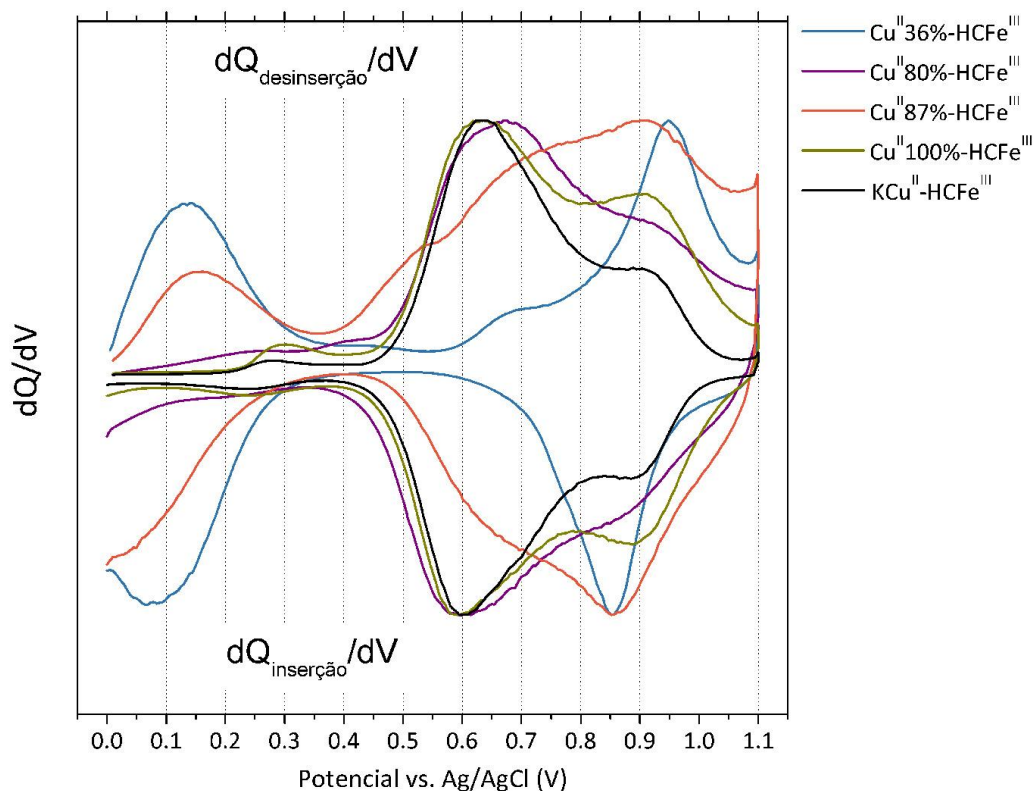


Figura 34. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação dos dados de carga/descarga resultantes do quarto ciclo em taxa 1C, realizados na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os dados foram normalizados para uma intensidade similar.

De maneira a realizar uma análise cuidadosa dos processos redox, as curvas dQ/dV da Figura 34 serão apresentadas separadamente. As Figuras 35 e 36 apresentam, respectivamente, as curvas referentes aos processos de extração de íons Na^+ da estrutura (oxidação) e de inserção de íons (redução). Nestas figuras os processos identificados foram separados em três diferentes regiões. Analisando-se as curvas dos compostos $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFE}^{\text{II}}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}100\%\text{-HCFE}^{\text{III}}$, percebe-se claramente a equivalência entre elas, confirmando se tratarem de compostos muito similares formados após processos eletroquímicos sucessivos de oxidação e redução. Eles apresentam apenas uma banda (ou pico) em cada região, com reciprocidade redox. Ou seja, os processos de oxidação de cada região delimitada são reversíveis mediante os processos de redução correspondentes na mesma região. Observa-se que nestes materiais a banda na região I é muito pouco significativa, assim como se observa na amostra $\text{Cu}^{\text{II}}80\%\text{-HCFE}^{\text{III}}$. Nestes materiais predominam as duas bandas nas regiões II e III. A equivalência entre os potenciais observados nestes materiais indica que são sistemas muito similares do ponto de vista estrutural e eletrônico, mesmo com a diferença composicional existente.

Os compostos $\text{Cu}^{\text{II}}87\%\text{-HCFE}^{\text{III}}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}36\%\text{-HCFE}^{\text{III}}$ são os que mais se distinguem na série estudada, apresentando bandas com intensidades e potenciais significativamente diferentes. O

composto Cu^{II} 36% apresenta claramente duas bandas principais, nas regiões I e III (0,13 e 0,95 V), e uma pequena banda na região II (0,70 V). Esta última não aparece na Figura 36, indicando que ela pode estar ocorrendo sobreposta a banda em III (0,85V).

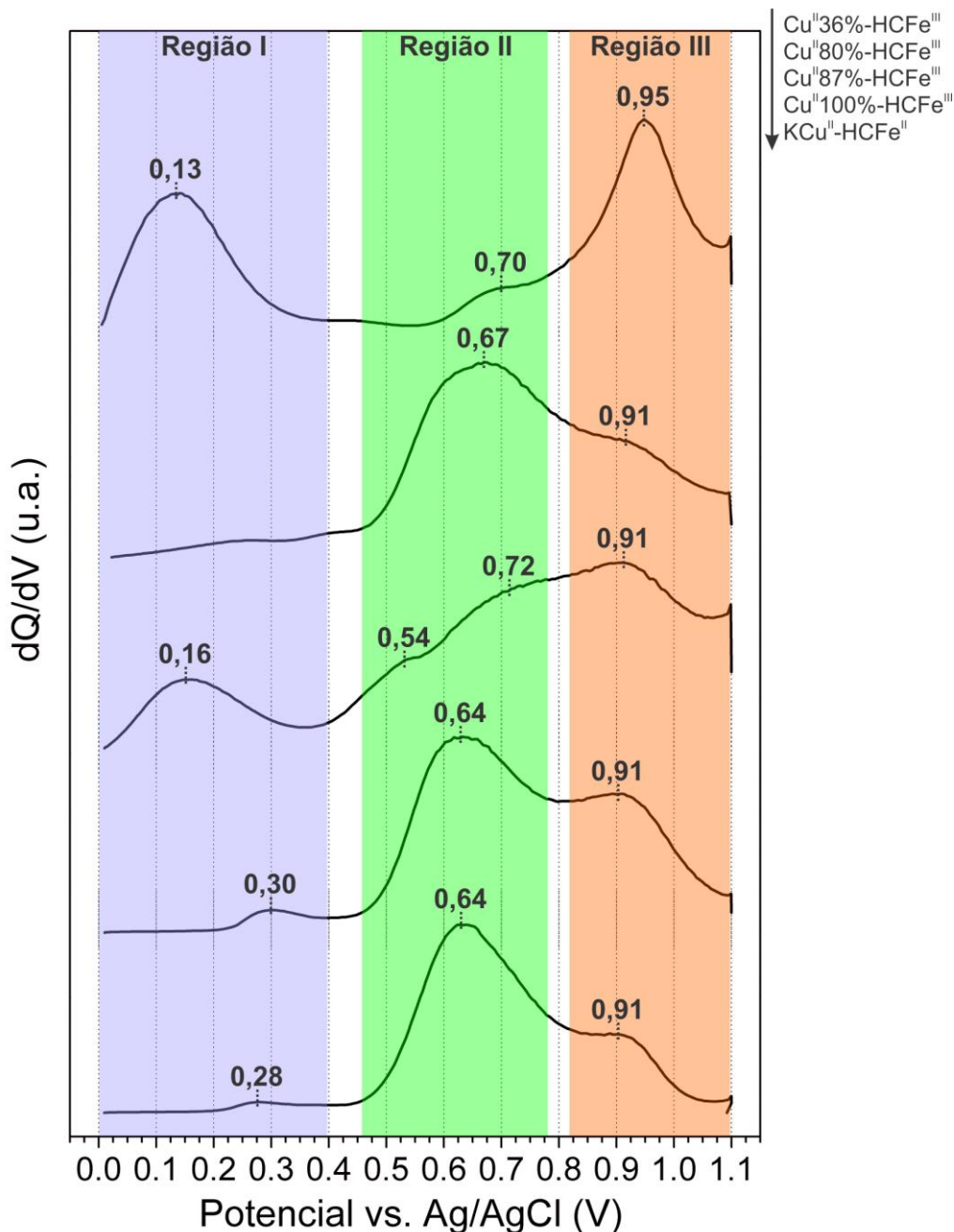


Figura 35. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) referentes aos processos de oxidação (i.e. extração de íons) realizados na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os picos principais têm seus valores de potencial especificados, sendo ainda separados em três regiões qualitativamente estabelecidas.

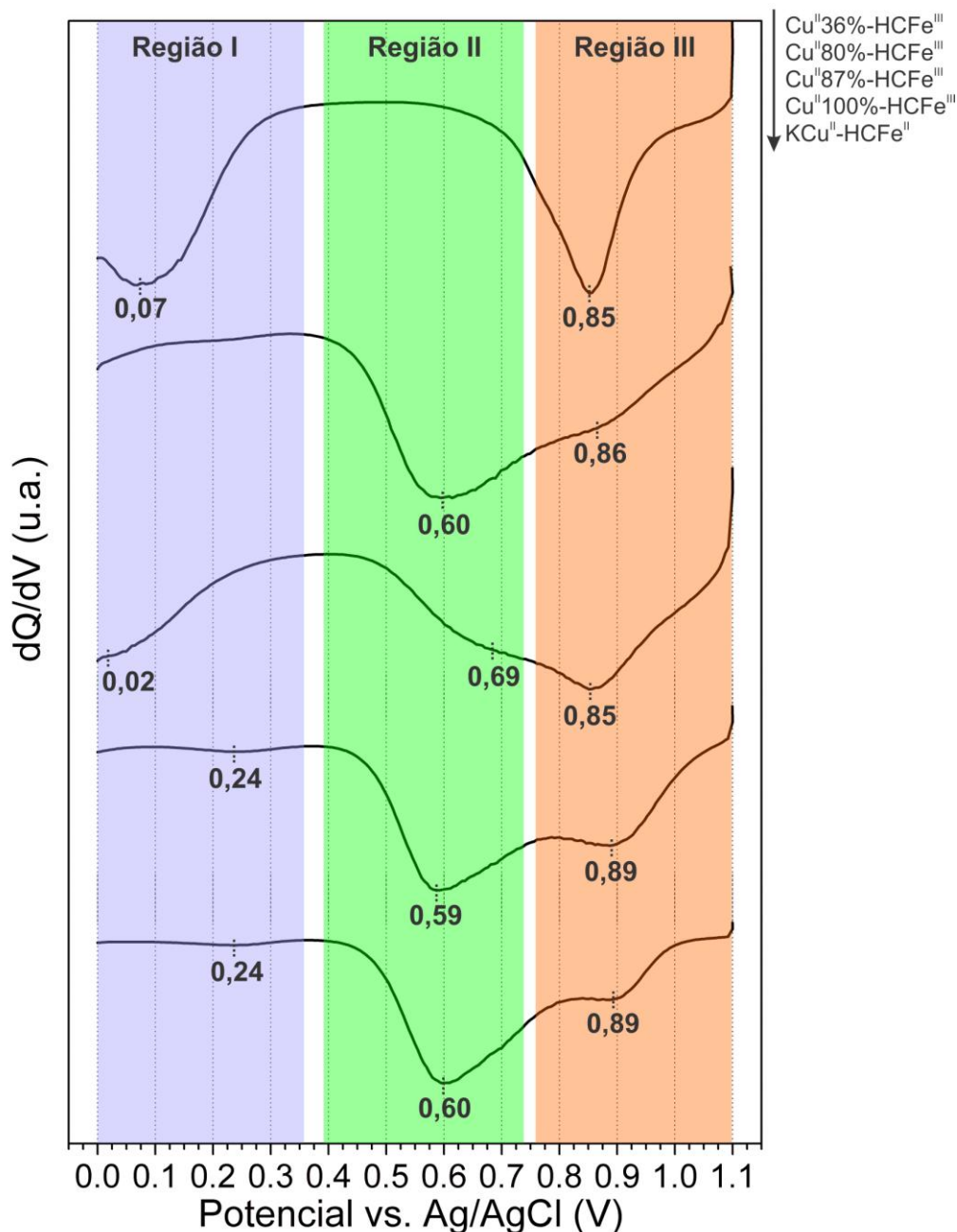


Figura 36. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) referentes aos processos de redução (i.e. inserção de íons) realizados na faixa de potencial de 0 – 1,1 V em eletrólito de NaNO_3 – $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os picos principais têm seus valores de potencial especificados, sendo ainda separados em três regiões qualitativamente estabelecidas.

Este comportamento redox na forma de duas bandas principais separadas por aproximadamente 0,7 – 0,8 V é característico do composto azul da Prússia ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$), sendo elas frequentemente atribuídas aos dois diferentes sítios metálicos existentes no material: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ alto-spin (que aparece em potenciais mais negativos, $\sim 0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ baixo-spin (que aparece em potenciais mais positivos, $\sim 0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) [79]. Os processos redox na curva dQ/dV da amostra $\text{Cu}^{\text{II}}36\%$ podem ser atribuídos assim a estes pares redox; sendo a banda da

região I (0,13V/0,17V) atribuída ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ alto-spin, e a banda da região III (0,95V/0,85V) atribuída ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ baixo-spin.

Goodenough et al. [58], reportaram também a ocorrência destes dois picos em estudos conduzidos em meio não-aquoso. Neste mesmo trabalho os autores mostram resultados em compostos análogos ao azul da Prússia, baseados em Cr, Ni, Mn e Cu ($\text{M}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{III}}$), que indicam resultados similares aos aqui observados. A presença de outros metais em substituição ao Fe^{II} provoca o aparecimento de uma única banda redox larga. Nestes materiais o Fe^{II} foi completamente substituído pelo M^{II} , e assim foi considerado que a banda observada se deve exclusivamente ao par redox do Fe no grupo $\text{-HCFe}^{\text{III}}$, sendo o metal M^{II} inativo na faixa de potencial utilizada. Este mesmo efeito pode ser considerado para os sistemas $\text{Cu}^{\text{II}}100\%\text{-HCFe}^{\text{III}}$ e $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$, onde apenas um tipo de sítio redox do ferro deveria existir. Neste caso o par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ se mantém fora da faixa de potencial utilizada. Entretanto, no trabalho de *Widmann et al.* [79], foi estudada uma série de análogos ao azul da Prússia; compostos na forma de soluções sólidas formadas por hexacianoferratos/hexacianocobaltatos de Cu e K, de fórmula $\text{KCu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{1-x}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_x$. Nestes estudos, compostos com $0,5 \leq x \leq 1$ levaram a ocorrência de picos redox referentes ao par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ em potenciais próximos a zero (0 – 0,09 V). Do mesmo modo, os picos redox referentes ao par de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (baixo-spin em $\sim 0,7$ V) só foram observados para $x \leq 0,6$. Estes resultados reforçam os dados aqui apresentados nas Figuras 34 e 35, onde a estequiometria dos compostos influencia fortemente a ocorrência dos processos redox. Podemos aqui inferir que, entre as amostras estudadas, apenas a $\text{Cu}^{\text{II}}87\%\text{-HCFe}^{\text{III}}$ leva ao aparecimento do par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, evidenciado pelas bandas da região I (0,16 V / 0,02 V). As demais amostras não apresentam bandas significativas nesta região. Como comentado, as bandas observadas na região I para a amostra $\text{Cu}^{\text{II}}36\%$ (0,13V/0,17V) são atribuídas ao par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ alto-spin.

Deste modo, as informações aqui discutidas podem ser resumidas atribuindo-se as bandas na região III ao par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ baixo-spin, o qual sofre apenas ligeiras alterações no potencial em função da concentração de Cu; fato também observado por *Widmann et al.* [79]. As bandas na região I podem ser atribuídas tanto ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ alto-spin (na amostra contendo baixa concentração de Cu, $\text{Cu}^{\text{II}}36\%$), quanto ao par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ na amostra $\text{Cu}^{\text{II}}87\%\text{-HCFe}^{\text{III}}$. As bandas adicionais, aqui identificadas na região II, não têm sido reportadas na literatura. Pela proximidade em potencial às bandas da região III, acreditamos serem também devido ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, eventualmente em um diferente estado eletrônico, ou ambiente químico. Em função da complexidade estrutural desta classe de materiais com a ocorrência de vacâncias, distorções e coordenação a moléculas de água, diferentes ambientes químicos podem de fato ocorrer.

Apesar de algumas das conclusões e propostas aqui discutidas serem bastante razoáveis e adequadamente embasadas nos dados obtidos e na literatura, julgamos adequada uma análise mais aprofundada destes sistemas de maneira a esclarecer diversas das questões levantadas. Estas análises foram baseadas em estudos por espectroscopia Mössbauer e serão apresentadas e discutidas no item IV.9.

IV.6.2. Estudos Eletroquímicos em Eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Na Figura 37 são mostradas as curvas dQ/dV obtidas com a eletroinserção de íons Li^+ . Assim como no uso do Na^+ , observa-se grande variação nos potenciais redox. As bandas associadas aos pares redox ocorrem principalmente entre 0,6 – 0,9 V, com picos de baixa intensidade em tensões mais baixas. Do mesmo modo, estas curvas foram separadas para uma análise mais cuidadosa dos dados. As Figuras 38 e 39 mostram, respectivamente, as curvas referentes aos processos de extração (oxidação) e de inserção de íons Li^+ (redução).

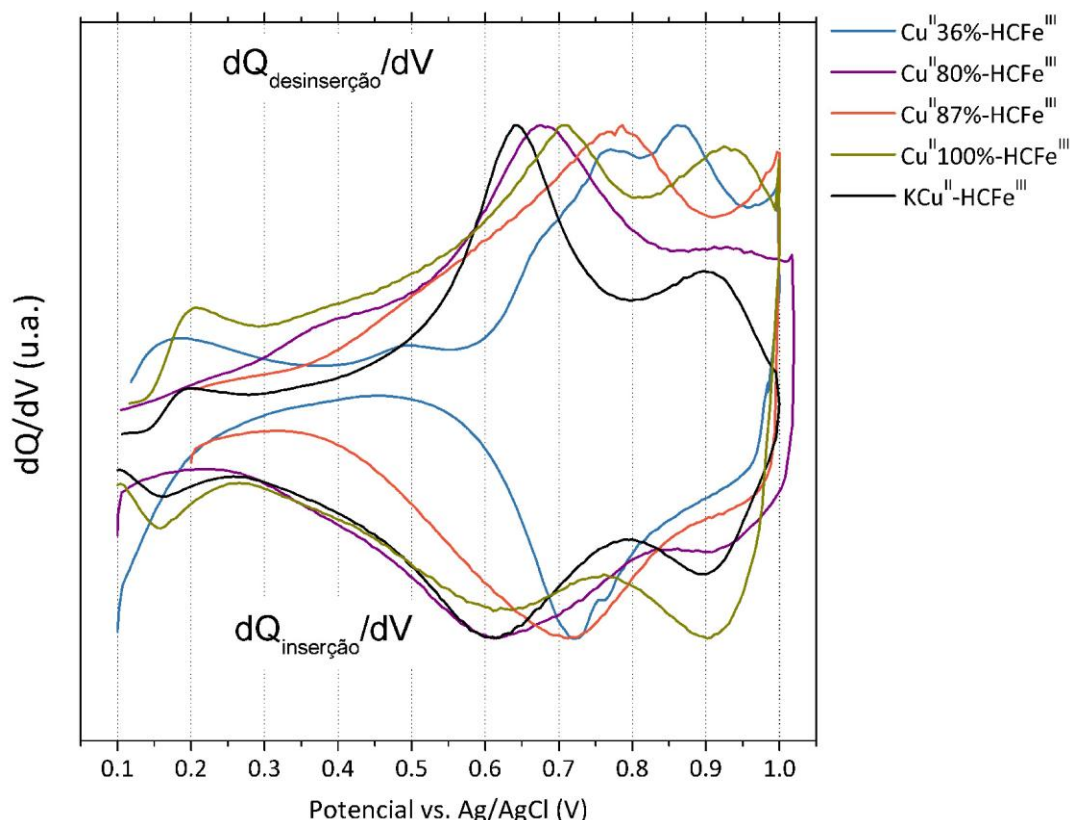


Figura 37. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação dos dados de carga/descarga resultantes do quarto ciclo em taxa 1C, realizados na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V em eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os dados foram normalizados para uma intensidade similar.

Nesta condição, novamente, observa-se que os compostos $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{III}}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}100\text{-HCFe}^{\text{III}}$ apresentam comportamentos muito similares. Três bandas de oxidação (desinserção), uma em

cada região pré-determinada, podem ser observadas; assim como os processos recíprocos nas curvas de inserção (redução).

A amostra $\text{Cu}^{\text{II}}36\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$ apresenta aqui um comportamento bastante distinto. Diferente do uso em Na^+ , observa-se com conjunto de picos nas regiões II e III, e bandas de baixa intensidade nas regiões I.

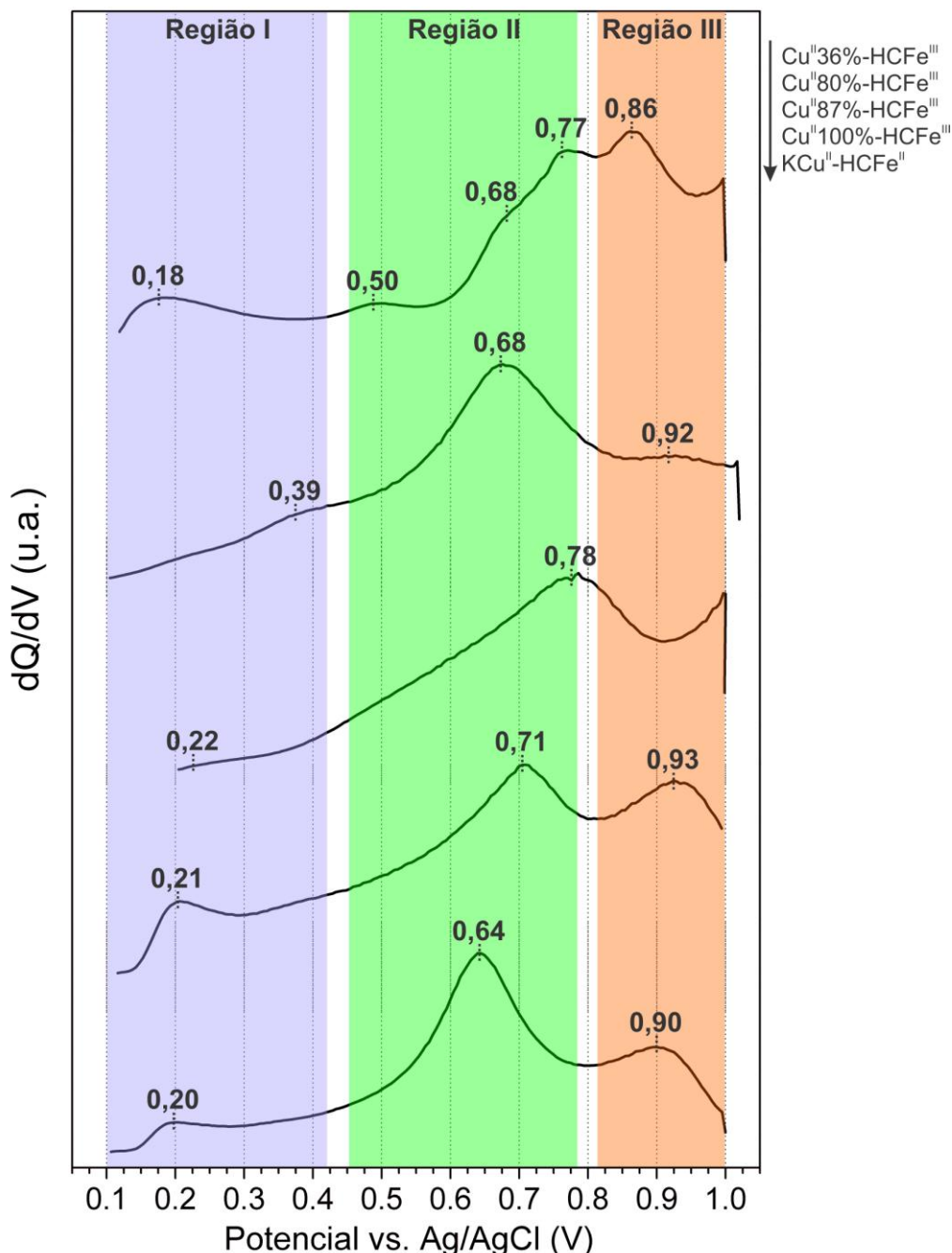


Figura 38. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) referentes aos processos de oxidação (i.e. extração de íons) realizados na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V em eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os picos principais têm seus valores de potencial especificados, sendo ainda separados em três regiões qualitativamente estabelecidas.

O composto $\text{Cu}^{\text{II}}87\text{-HCFe}^{\text{III}}$ apresenta aqui um comportamento bastante diferente do que foi observado em Na^+ . Apenas um par redox significativo é observado na região II, e outro com muito baixa intensidade na região I.

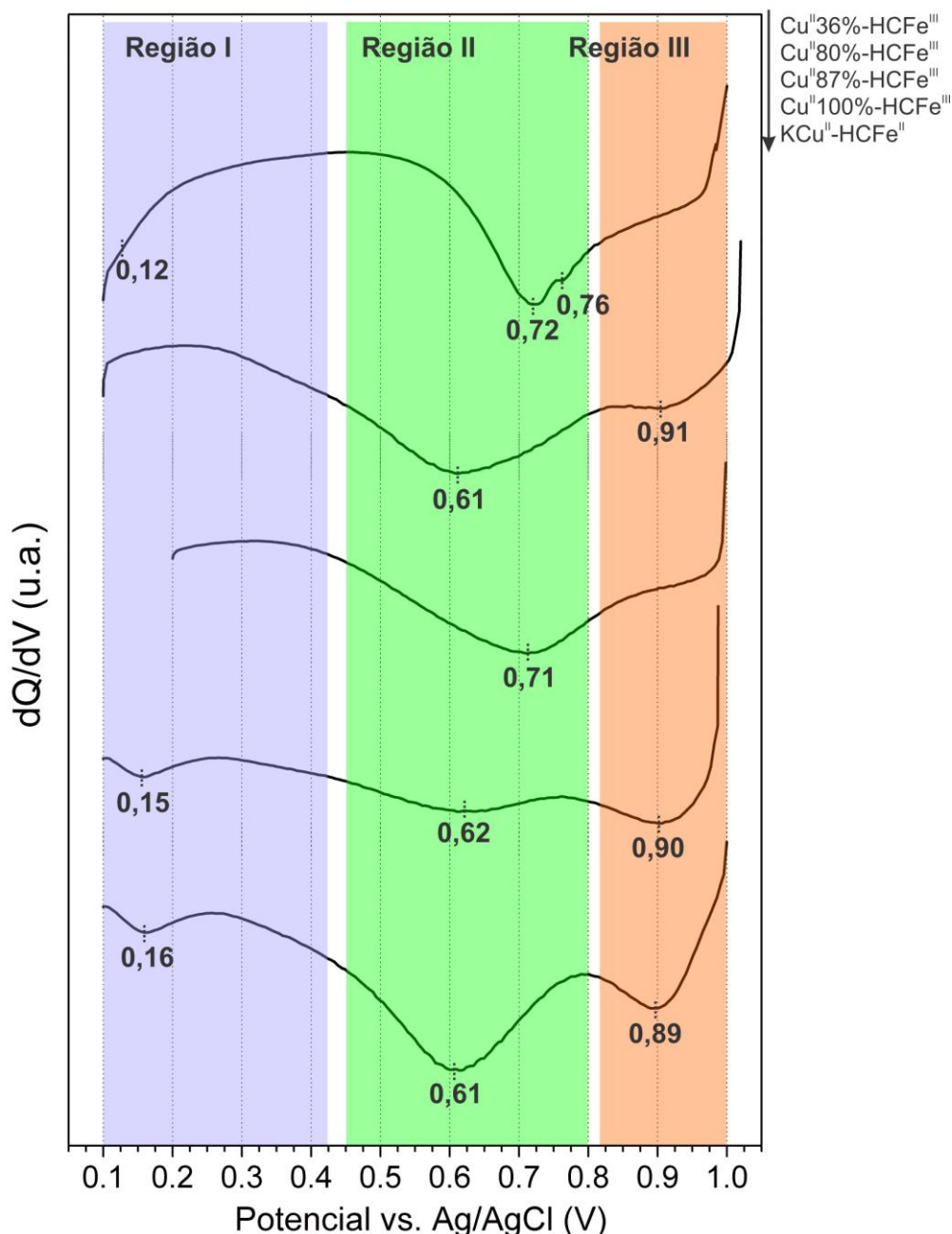


Figura 39. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) referentes aos processos de redução (i.e. inserção de íons) realizados na faixa de potencial de 0,1 – 1,0 V em eletrólito de $\text{LiNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os picos principais têm seus valores de potencial especificados, sendo ainda separados em três regiões qualitativamente estabelecidas.

As características das curvas dQ/dV aqui obtidas podem ser interpretadas de maneira semelhante as discussões apresentadas anteriormente no uso do Na^+ . Pode-se atribuir os processos redox nas regiões II e III aos pares redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em diferentes estados eletrônicos ou ambiente químico. A região I é atribuída a eventos redox do par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Não é possível com as

informações obtidas esclarecer as significativas diferenças observadas para o composto $\text{Cu}^{\text{II}}36\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$ que apresenta aqui um comportamento redox e capacidades muito diferentes das obtidas em Na^+ , exigindo estudos adicionais. No entanto, neste aspecto, este trabalho se limitou a avaliar o desempenho energético obtido nos diferentes sistemas avaliados. Um enfoque direcionado a proposição de modelos fenomenológicos que possam ajudar a compreender as diferenças observadas na eletroinserção do Na^+ e do Li^+ serão direcionadas a estudos futuros.

IV.7. Análise Comparativa do Desempenho Eletroquímico

De maneira a avaliar conjuntamente os resultados de capacidade e curvas de potencial obtidas, alguns dados anteriormente apresentados foram agrupados na Figura 40.

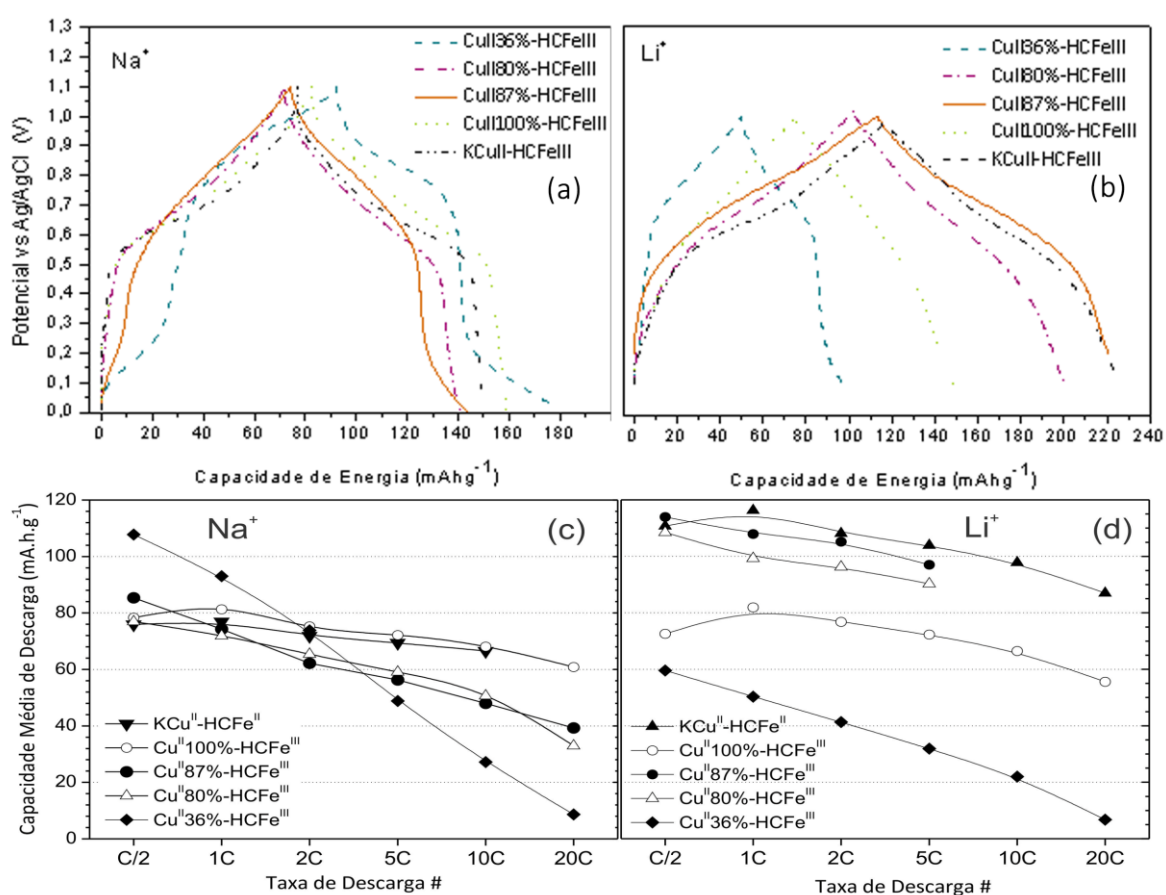


Figura 40. (a) e (b) Curvas galvanostáticas de carga/descarga (quarto ciclo em taxa 1C) obtidas para os compostos da série $\text{Cu}-\text{Fe}^{\text{III}}$ nos eletrólitos baseados em Li^+ e em Na^+ , e (c) e (d) valores das capacidades médias de descarga nas diferentes taxas utilizadas.

A partir da análise conjunta destes dados pode-se observar que os materiais estudados apresentam capacidades em taxa C/2 da ordem de 50 – 120 mA.h.g^{-1} . No entanto, alguns materiais apresentam um rápido decréscimo da capacidade reversível em taxas elevadas. O uso

do Na^+ (Figura 40c) leva a um comportamento eletroquímico muito similar entre os materiais estudados, com exceção do sistema $\text{Cu}^{\text{II}}36\%$, que possui uma capacidade média inicial ligeiramente superior mas fortemente dependente da taxa utilizada. Sofrendo grande decréscimo em correntes mais elevadas. O composto $\text{Cu}^{\text{II}}100\text{-HCFe}^{\text{III}}$ apresenta uma capacidade muito mais uniforme, indo de 80 mA.h.g^{-1} em 1C a 65 mA.h.g^{-1} em 20C. Estas características energéticas são bastante relevantes e promissoras, principalmente quando se considera a curva de potencial deste sistema. Na Figura 40a percebe-se que a curva do composto $\text{Cu}^{\text{II}}100\%$ apresenta patamar de descarga basicamente de 1,0 – 0,5 V em taxa 1C. Essa variação de potencial deve ser a menor possível, uma vez que determina os potenciais de célula no estado carregado e descarregado. 0,5 V de variação entre estes estados é um valor bastante adequado, uma vez que baterias comerciais (Lion, Pb-ácido, Ni-MH) apresentam usualmente variações de 0,5 – 1 V entre os estados carregado e descarregado.

Os resultados obtidos em Li^+ mostram um desempenho superior no sistema $\text{KCu}^{\text{II}}\text{-HCFe}^{\text{II}}$, com uma capacidade de 120 mA.h.g^{-1} em taxa 1C e 80 mA.h.g^{-1} em 20C. Valores estes muito bons e superiores aos resultados obtidos em Na^+ . A variação de potencial neste sistema em descarga 1C é da ordem de 0,6 V, ligeiramente superior ao melhor resultado em Na^+ , mas ainda assim bastante adequada.

Estes resultados demonstram assim a viabilidade de uso destes materiais, e de compostos análogos ao azul da Prússia, em dispositivos de armazenagem de energia quando comparados aos materiais já aplicados (Tabela 2). Os resultados indicam boas capacidades de descarga numa faixa de tensão adequada, além operar em meio aquoso. Um eletrólito de baixo custo, não inflamável, não tóxico; que, juntamente com compostos desta classe de materiais, permite o desenvolvimento de dispositivos seguros e a um menor custo.

IV.8. Análise Eletroquímica – Titulação Galvanostática Intermitente (GITT)

Para uma maior compreensão sobre a cinética das reações de inserção e desinserção de íons lítio e sódio nos análogos de azul da Prússia e maior entendimento da influência de aspectos estruturais e eletrônicos nessas reações, a técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT) foi aplicada. Por se tratar de uma análise relativamente complexa e demorada, para este estudo foi selecionado o material $\text{Cu}_{2,60}\text{Fe}_{0,40}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{Cu}^{\text{II}}87\text{-HCFe}^{\text{III}}$) devido ao seu comportamento eletroquímico diferenciado e bons resultados de capacidade.

A GITT foi aplicada de acordo com o procedimento descrito anteriormente, com a aplicação de pulsos de corrente de 1,00 mA por um período de $t_{\text{pulso}(\text{Na}^+)} = 437 \text{ s}$ e $t_{\text{pulso}(\text{Li}^+)} = 226 \text{ s}$ e com um tempo de relaxação $t_{\text{relax}} = 1 \text{ h}$. Os diferentes tempos de pulso foram estabelecidos a partir da massa de material eletroquimicamente ativa no eletrodo utilizado. O procedimento de polarização e relaxação em circuito aberto foi feito consecutivamente na região de potencial de 0,1–1,0 V para a reação com os íons de lítio e 0,0–1,1V para a reação com os íons de sódio, durante o processo de inserção iônica (descarga do eletrodo). Antes do início da GITT, foram realizados 3 ciclos consecutivos de carga/descarga galvanostática, permanecendo ao fim no estado carregado (sem íons na sua estrutura). Esse procedimento prévio foi realizado para que o sistema entrasse em equilíbrio e uniformidade nas reações eletroquímicas, uma vez que o primeiro ciclo se difere dos demais.

A Figura 41 mostra a curva de titulação obtida para a inserção de íons Na^+ , onde se observa na parte inferior as etapas de polarização (com quedas abruptas no potencial) seguidas de relaxação (onde o potencial aumenta e se estabiliza no equilíbrio em circuito aberto). Os pontos na curva (após relaxação) definem a chamada curva de potencial termodinâmico, onde o sistema se encontra em estado de equilíbrio, com os íons homogeneamente distribuídos e sem a existência de gradientes de concentração ou potencial químico. A partir da equação 5, anteriormente apresentada, a escala de tempo pode ser convertida para a quantidade de íons inseridos na estrutura.

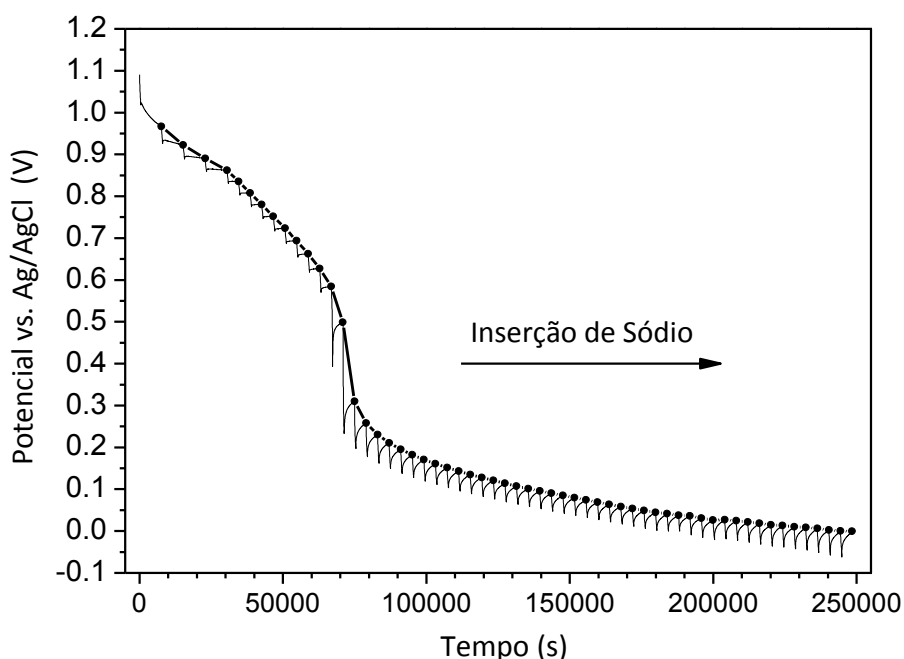


Figura 41. Curvas de titulação galvanostática intermitente, onde se podem observar os sucessivos passos de polarização seguidos de relaxação em circuito aberto. A parte superior da curva mostra os pontos ao fim da relaxação, os quais definem a curva de potencial termodinâmico.

A partir dos resultados eletroquímicos da curva GITT é possível utilizar os procedimentos e cálculos desenvolvidos por *Weppner e Huggins* [64,65] para o cálculo de parâmetros relativos aos processos difusionais. Foram determinados o coeficiente de difusão química ($\check{D}_i/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$), o coeficiente de autodifusão ou componente de difusividade ($D_i/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$) e o fator termodinâmico de intensificação Φ (um parâmetro adimensional).

O coeficiente de difusão química (\check{D}_i) reflete o transporte dos íons sob o efeito de um gradiente de concentração, de acordo a primeira Lei de Fick; e é um fator determinante na cinética de inserção de íons no material ativo. A primeira Lei de Fick, Equação 8, determina que o fluxo j das espécies i (em número de mols da espécie por unidade de área e de tempo) é diretamente proporcional ao gradiente de concentração ($\partial c_i/\partial x$); tendo como constante de proporcionalidade o coeficiente de difusão das espécies i [80]:

$$j_i = -\check{D}_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (\text{Equação 8})$$

O coeficiente de auto-difusão (D_i) é um parâmetro que está associado com o movimento aleatório dos íons na ausência de um gradiente de potencial químico e está relacionado com a mobilidade iônica. Este parâmetro é dependente das características estruturais intrínsecas do material e das interações entre os íons e a estrutura. A equação abaixo pode ser usada para representar o coeficiente de auto-difusão [81]:

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \right|^2 \right\rangle \quad (\text{Equação 9})$$

onde, d é a dimensionalidade do campo de difusão (1, 2 ou 3 – uni, bi ou tridimensional, Figura 5), N é o número de espécies em difusão e $r_i(t)$ representa o deslocamento das espécies em função do tempo t . Esta relação é algumas vezes representada de maneira simplificada pela expressão $t = r^2/D$, que indica o tempo para a difusão das espécies pela distância r . Esta relação é no entanto uma simplificação, não refletindo a dependência temporal da difusividade.

Os coeficientes de difusão química e autodifusão podem ser relacionados através da relação de Darken-Dehlinger [80]:

$$\check{D}_i = D_i \left[(1-t_i) \frac{\partial \ln a_{i^x}}{\partial \ln c_{i^x}} - \sum_{j \neq i, e} t_j \frac{b_j}{b_j} \frac{\partial \ln a_{i^x}}{\partial \ln c_{i^x}} \right] = D_i \Phi \quad (\text{Equação 10})$$

A equação entre colchetes representa o parâmetro denominado fator termodinâmico de intensificação (Φ). Esse fator apresenta dependência com parâmetros cinéticos, como as

mobilidades (b) e os números de transporte (t), e parâmetros termodinâmicos como a estequiometria (x), os coeficientes de atividade (a) das espécies i iônicas e j eletrônicas.

A relação de Darken-Dehlinger, Equação 10, estabelece a relação entre os transportes de íons e elétrons em sólidos com condução mista (iônica e eletrônica). O fator termodinâmico de intensificação Φ pode muitas vezes aumentar a densidade de fluxo de íons em um sólido muito mais do que seria esperado partindo-se de um gradiente de concentração. Tal efeito é originado pela presença de um campo elétrico interno gerado pelo fluxo de elétrons na estrutura durante os processos de inserção e desinserção iônicos. A presença desse campo elétrico acelera os íons e desacelera os elétrons, mantendo a eletroneutralidade do sistema. Assim, duas situações podem ser interpretadas a partir do fator termodinâmico: (a) se $\Phi > 1$, indica uma intensificação do movimento iônico devido à influência do movimento simultâneo e rápido dos elétrons, ou (b) se $\Phi < 1$, indica que a baixa mobilidade dos elétrons desacelera a movimentação iônica de modo que o balanço de cargas na estrutura fica prejudicado.

A partir dos resultados eletroquímicos da Figura 40 foi feita a determinação do coeficiente de difusão química (\tilde{D}_i) usando a equação abaixo:

$$\tilde{D}_i = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_m m_x}{M_x S} \right)^2 \left[\frac{\frac{\Delta E_s}{t_1}}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2 \quad (\text{Equação 11})$$

onde S é a área superficial do material ativo (cm^2), t_1 é o tempo de aplicação do pulso de corrente (segundos), m_x é a massa de material ativo (gramas), M_x é o peso molecular do material analisado ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), V_m é o volume molar do material ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e ΔE_s e dE/\sqrt{t} são parâmetros obtidos da curva de titulação. O parâmetro ΔE_s é mostrado na Figura 15 e dE/\sqrt{t} é dado pela inclinação da curva de potencial E por \sqrt{t} (curva de potencial termodinâmico). Para a determinação dos parâmetros aqui necessários foram realizadas análises adicionais de área superficial (BET) por adsorção de nitrogênio ($193,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), picnometria gasosa para determinação da densidade ($1,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) e estimativa da quantidade de água na estrutura por análise termogravimétrica (TGA), onde se chegou-se a uma estimativa de 14 moléculas de água por fórmula do composto ($\text{Cu}_{2,60}\text{Fe}_{0,40}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)

O fator termodinâmico de intensificação (Φ) foi calculado segundo a equação a seguir [80]:

$$\Phi = \left(\frac{xF}{RT} \right) \left[\frac{dE}{dx} \right] \quad (\text{Equação 12})$$

onde F é a constante de Faraday ($96485 \text{ A.s.mol}^{-1}$), T é a temperatura do sistema (Kelvin), R é a constante dos gases ($8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), x é o grau de intercalação (estequiometria) e dE/dx é a inclinação local da curva de potencial termodinâmico.

A partir dos valores do fator termodinâmico Φ e do coeficiente de difusão química \check{D}_i , o coeficiente de autodifusão (D_i) foi calculado através da Equação 10. Esses parâmetros difusionais e a curva de potencial termodinâmico em função da estequiometria de íons sódio inseridos (x) são apresentados na Figura 42.

Comparando-se a curva de potencial termodinâmico, Fig. 42d, com a curva de potencial obtida por carga/descarga na amostra Cu¹¹87%, Fig. 26, percebe-se a grande similaridade entre elas. Os processos de inserção de Na^+ ocorrem basicamente nas faixas de potencial entre 0,9 – 0,6V e abaixo de 0,2V. As capacidades associadas a estes processos, principalmente abaixo de 0,2V, são, no entanto diferentes devido as diferentes condições de descarga. A taxa na curva termodinâmica corresponde a valores práticos extremamente baixos. Usualmente são comparadas a taxas C/20 ou C/30. Nesta condição os efeitos difusionais (iônico e eletrônico) e de resistividade inerente ao sistema (queda ôhmica) são minimizados, e as capacidades obtidas são frequentemente superiores. A curva termodinâmica reflete de maneira mais exata os potenciais dos pares redox envolvidos.

Analisando-se a Fig. 42a, percebe-se que o coeficiente de difusão química (\check{D}_{Na^+}) apresenta valores da ordem de $10^{-17} - 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Valores estes relativamente baixos quando comparados a outros materiais típicos estudados para baterias de íons sódio, como o $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ($10^{-9} - 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) [82], mas da mesma ordem que no NaFePO_4 ($10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) [83]. Observa-se ainda no material estudado que o coeficiente de difusão química apresenta duas faixas de valores distintos, dependentes da estequiometria de íons Na^+ inseridos. Percebe-se na Fig. 42a que até $x \sim 0,2$ o coeficiente $\check{D}_{\text{Na}^+} \approx 3.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, decaindo rapidamente com a inserção de maiores quantidades de Na^+ . Este efeito tem sua origem nas alterações das propriedades eletrônicas e estruturais induzidas pela inserção iônica.

Como comentado anteriormente, o coeficiente \check{D}_{Na^+} pode ser compreendido como o produto entre o coeficiente de autodifusão (D_{Na^+}) e o fator termodinâmico (Φ), onde D_{Na^+} representa a contribuição estrutural à difusão e Φ a contribuição das interações entre os transportes eletrônico e iônico. Uma análise do fator termodinâmico mostra valores típicos da ordem de 10, com um aumento súbito próximo a $x \sim 0,2$. Nesta região ocorre um rápido decréscimo no potencial de célula, o que leva ao aumento expressivo em Φ . Este fato se deve a

dependência de Φ da razão $(\partial \ln a_i / \partial \ln c_i)$, onde a_i corresponde à atividade dos íons e c_i a concentração destas espécies.

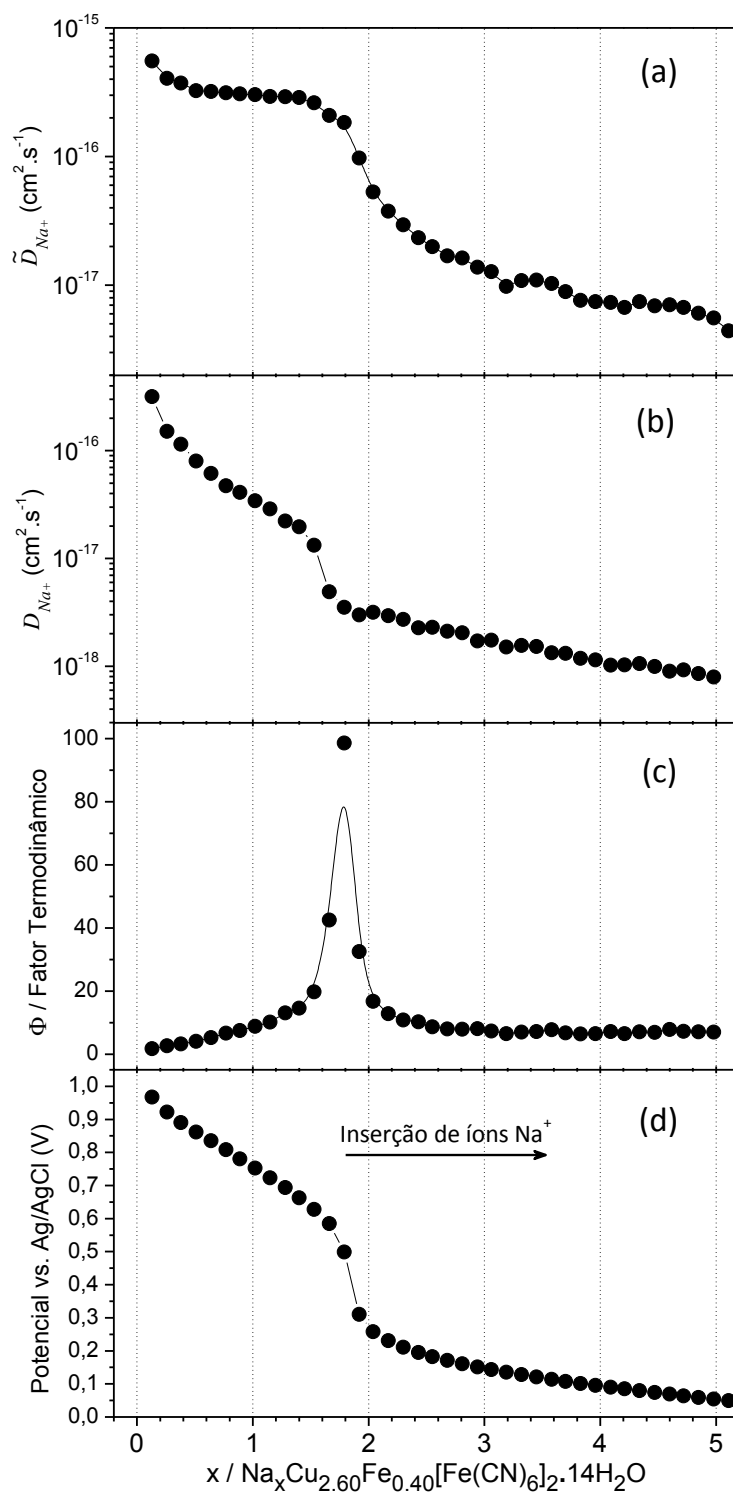


Figura 42. (a) coeficiente de difusão química (\check{D}_{Na^+}), (b) coeficiente de autodifusão (D_{Na^+}), (c) fator termodinâmico (Φ) e (d) curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons Na^+ no eletrodo preparado com o composto $Cu^{II}87\text{-HCFe}^{III}$.

Pela equação de Nernst sabe-se que o potencial é diretamente proporcional ao logaritmo natural do coeficiente de atividade ($\ln a_i$) e que a estequiometria de íons está relacionada à concentração de íons na matriz (c_i). Sendo assim, uma grande variação no potencial com uma pequena variação na estequiometria proporciona altos valores de Φ . No entanto, este aumento não tem consequências diretas no processo eletroquímico estudado, uma vez que está associado a um evento sem inserção iônica significativa. Os processos de eletroinserção iônica (quasi-patamares na curva de potencial) apresentam valores típicos de $\Phi \approx 10$. Deve-se enfatizar que valores de Φ nesta ordem não são expressivos, intensificando a autodifusão em apenas uma ordem de grandeza. Em alguns sistemas, em condições ideais, Φ pode apresentar valores da ordem de algumas centenas de unidades de intensificação [80].

Este baixo valor de Φ é uma consequência direta das propriedades elétricas do material estudado, e pode ser relativamente compreendido a partir da condutividade eletrônica e na concentração eletrônica e iônica na estrutura. Esta dependência pode ser observada na equação abaixo, onde b_i é a mobilidade iônica [84].

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

Weppner demonstrou que grandes fatores de intensificação podem ser obtidos quando a concentração iônica é alta quando comparada à concentração eletrônica. No entanto, a concentração iônica (c_i) não deve ser muito maior que a concentração eletrônica (c_e), de maneira a se manter o número de transferência dos elétrons (t_e) próximo a 1. Esta situação é mais favorável para semicondutores, o qual preenche ambas as condições. No caso dos compostos derivados de azul da Prússia sabe-se que apresentam uma baixa condutividade eletrônica, sendo o PB considerado um isolante [85,86]. As suas formas reduzida e oxidada podem apresentar uma maior condutividade elétrica devido ao transporte por processo de 'hopping'. Nestas condições espera-se que o sistema estudado apresente uma baixa concentração eletrônica na estrutura, levando assim ao baixo valor de Φ observado.

Já o comportamento do coeficiente de autodifusão (D_{Na^+}) segue a mesma tendência da difusão química, uma vez que Φ tem pouco efeito neste sistema. Os valores de D_{Na^+} apresentam um decréscimo contínuo de 10^{-16} a 10^{-18} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este efeito é usualmente observado em materiais típicos aplicados em baterias de lítio [87], onde a inserção de íons provoca alterações no espaçamento interplanar, uma diminuição no número de sítios disponíveis para difusão e um aumento nas interações eletrostáticas na rede. Estes fatores tendem a dificultar o transporte de

íons diminuindo gradualmente os valores de D_{Na^+} . Observa-se também uma queda abrupta de D_{Na^+} em $x \sim 0,2$. Apesar das causas para este efeito não serem claramente compreendidas, acreditamos que tenham sua origem no processo de redução dos metais de transição envolvidos (principalmente o ferro, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), e no aumento da deslocalização eletrônica da estrutura. Este fato pode levar a interações eletrostáticas mais fortes entre os ligantes e os íons Na^+ inseridos.

Os mesmo estudos realizados para a inserção de íons Na^+ na amostra $Cu^{II}87\%-HCFe^{III}$ foram também realizados para a inserção de íons Li^+ . Os resultados obtidos são mostrados na Figura 43. A partir da curva termodinâmica, Fig. 43d, percebe-se que a inserção de íons Li^+ ocorre basicamente em duas etapas, uma entre 0,9 – 0,6 V e outra próxima a 0,2 V. A quantidade de íons inseridos na faixa de potencial usada é de $x \sim 2$, um valor inferior ao obtido em sódio. Os demais parâmetros difusionais calculados apresentam essencialmente a mesma tendência observada em Na^+ . Deste modo, as discussões anteriormente apresentadas podem ser também aplicadas a este sistema. Logicamente, esperam-se diferenças nas interações entre os íons e as estruturas, o que leva a diferentes intensidades ou ordens de grandeza nos parâmetros analisados.

Uma análise da Fig. 43a mostra que o coeficiente de difusão química (\check{D}_{Li^+}) apresenta valores da ordem de $10^{-16} - 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Valores estes, cerca de uma ordem de grandeza inferior aos obtidos com Na^+ . Estes diferentes coeficientes de difusão podem levar, algumas vezes, a diferenças no desempenho eletroquímico. Por exemplo, altos coeficientes de difusão podem levar a materiais com maiores capacidades em altas taxas de descarga. Todavia, este efeito não foi aqui observado; uma vez que o composto $Cu^{II}87\%$ apresenta melhor retenção de capacidade no sistema baseado em íons Li^+ (Fig. 32c). Em um trabalho reportado por *Wessells et al.* [88], foi estudada retenção de capacidade no composto Ni-HCFe com diferentes íons (K^+ , Na^+ e Li^+). Os resultados mostram um aumento da retenção de capacidade na ordem $K^+ > Na^+ > Li^+$. Estes resultados têm sido atribuídos ao aumento do raio de Stokes dos íons na mesma ordem.

O raio de Stokes, ou raio de Stokes-Einstein, é o raio que uma espécie apresenta no seu estado solvatado. Ele está diretamente relacionado a mobilidade deste soluto e de sua interação com o solvente. O raio de Stokes (r_s) está diretamente relacionado ao coeficiente de autodifusão através da equação de Stokes-Einstein [89]:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_s} \quad (\text{Equação 14})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e η a viscosidade do solvente. Espécies com um menor maior raio de Stokes devem levar a uma menor autodifusão.

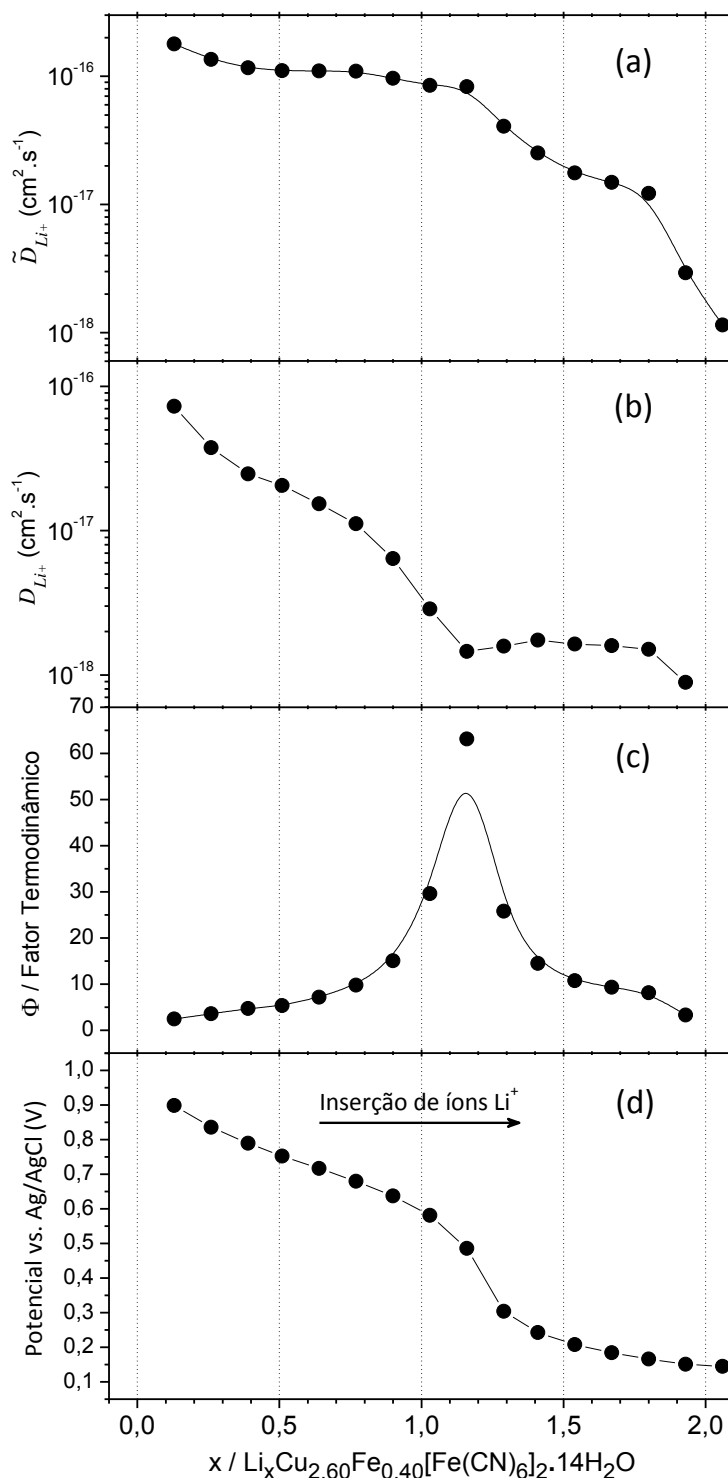


Figura 43. (a) coeficiente de difusão química (\tilde{D}_{Na+}), (b) coeficiente de autodifusão (D_{Na+}), (c) fator termodinâmico (Φ) e (d) curva de potencial termodinâmico, para a o processo de inserção de íons Li^+ no eletrodo preparado com o composto $Cu^{II}87\%-HCFe^{III}$.

Este argumento, adotado por *Wessells et al.*, para explicar os diferentes comportamentos eletroquímicos, pode ser considerado inadequado quando analisamos os valores de autodifusão. Se tomarmos os valores iniciais aqui obtidos na inserção em Na^+ ($D_{Na+} \sim 3.10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e Li^+ ($D_{Li+} \sim 9.10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), temos a a razão $D_{Na+}/D_{Li+} \cong 3,3$. De acordo com a equação de Stokes-Einstein

esta razão corresponde a razão entre os raios de Stokes, $r_s^{\text{Li}^+}/r_s^{\text{Na}^+}$ (uma vez a difusão ocorre na mesma estrutura e na mesma temperatura). Os raios de Stokes em meio aquoso conhecidos para estes íons são de $r_s^{\text{Li}^+} = 2,39 \text{ \AA}$ e $r_s^{\text{Na}^+} = 1,84 \text{ \AA}$ [90], o que leva a uma razão $r_s^{\text{Li}^+}/r_s^{\text{Na}^+} = 1,3$. Valor este, inferior ao esperado pelos coeficientes de autodifusão. O fator crítico nesta abordagem é a viscosidade do meio, a qual não pode ser considerada a mesma para ambos os sistemas. A viscosidade, originada do “atrito” interno na estrutura, ou das interações entre a estrutura e os íons, é diferente em ambos os casos. As interações eletrostáticas entre os íons Li^+ e Na^+ com a estrutura do hexacianoferrato devem ser significativamente diferentes, principalmente em função de suas diferentes eletronegatividades. Deste modo, não apenas o raio das espécies em difusão, mas principalmente sua interação com o meio é responsável por definir os valores dos coeficientes de autodifusão. Uma abordagem mais adequada pode ser feita a partir da relação de Einstein-Smoluchowski [89]:

$$D_i = b_i \cdot k_B T \quad (\text{Equação 15})$$

onde b_i é a mobilidade iônica das espécies, o parâmetro o qual de fato determina as diferenças encontradas nos coeficientes de difusão para diferentes íons, e suas consequências nas taxas de retenção de capacidade de materiais aplicados a baterias de inserção iônica. Sabe-se ainda [80] que o principal fator que controla a mobilidade iônica é a energia de ativação para condução (E_a), representada na clássica equação de Arrhenius:

$$b_i = b_i^0 e^{-E_a/k_B T} \quad (\text{Equação 16})$$

Esta energia de ativação representa a energia necessária para o salto entre sítios consecutivos, localizados nos subcubos da rede do PB. Quanto maior a energia necessária, menor será a mobilidade e assim menor a autodifusão; refletindo diretamente na velocidade de transporte iônico ao longo da estrutura e na velocidade de carga/descarga do dispositivo.

IV.9. Análise por Espectroscopia Mössbauer – Experimentos In-Situ

Como discutido nos itens anteriores os processos de carga/descarga dos materiais estudados estão associados a processos redox relativamente complexos envolvendo tanto mudanças no estado de oxidação dos metais de transição envolvidos, quanto nos estados eletrônicos de spin. Apesar de alguns dados existentes na literatura ajudarem a estabelecer bons modelos para os processos observados, como anteriormente discutido no item IV.6 para os picos observados nas curvas de capacidade diferencial, se observa uma lacuna nos estudos experimentais sobre os estados eletrônicos nos materiais durante a operação destes dispositivos

de inserção. Alguns sistemas já foram explorados no passado, mas em relação aos compostos derivados de azul da Prússia, particularmente aplicado a baterias de inserção iônica, pouco avanço tem sido feito. Com o interesse de estudar mais cuidadosamente os estados eletrônicos durante os processos de inserção iônica (descarga do dispositivo) foram planejados experimentos utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer, uma poderosa e bem estabelecida ferramenta para o estudo do estado eletrônico de compostos de ferro.

A preparação por rotas químicas (com o uso de reagentes para inserção ou desinserção iônica) de materiais aplicados a baterias contendo diferentes quantidades de íons inseridos na estrutura é uma abordagem usual para estudo por espectroscopias eletrônicas [91,92]. No entanto, em função do tempo necessário para coleta de espectros Mössbauer estatisticamente adequados, e da possível instabilidade de amostras de azul da Prússia em estados altamente reduzidos ou oxidados, optou-se pela realização de um estudo *in-situ*, ou em condições *in-operando*. Este tipo de abordagem é particularmente interessante, pois uma célula eletroquímica especialmente construída pode ser acoplada ao espectrômetro e o material no eletrodo pode ser levado a diferentes estados de oxidação e mantido nesta condição pelo tempo necessário a aquisição dos dados. Os desafios envolvem essencialmente a construção de uma célula eletroquímica dedicada às análises *in-situ*.

IV.9.1. Construção de uma Célula Eletroquímica para Espectroscopia Mössbauer In-Situ

As exigências instrumentais para a construção desta célula eletroquímica estão basicamente na necessidade de um eletrodo de trabalho fisicamente e quimicamente estável, onde o material eletroquimicamente ativo a ser analisado tenha concentrações adequadas de ferro. Deve ainda estar imerso no eletrólito de maneira a promover adequadamente as reações de inserção e o caminho, ou percurso, da radiação através deste eletrólito deve ser o menor possível de maneira a minimizar efeitos de absorção. A célula deve ainda possuir paredes finas, ou janelas, de modo a minimizar esta absorção da radiação. Todo o conjunto deve permitir ainda a inserção de um contra-eletrodo e um eletrodo de referência. Diversos modelos têm sido apresentados na literatura [93,94], mas optou-se por uma proposta de *Fierro et al.* [95], que utilizou um pequeno saco plástico de polietileno como célula eletroquímica. Este artifício, de baixo custo, apresenta a vantagem de não exigir o uso adicional de janelas poliméricas finas acopladas a células robustas de vidro, como usado em outros trabalhos. Deste modo, foi projetada e construída uma pequena estrutura de plexiglass (plástico acrílico) que permite a sustentação, sem deformação excessiva, de um pequeno saco plástico (70 mm de largura × 100 mm altura) no seu interior. Uma ilustração

desta estrutura é mostrada na Figura 44b. A estrutura foi construída ainda com uma tampa superior para fixação do saco plástico e sustentação dos eletrodos no seu interior (trabalho-WE, contra-CE e referência-RE). Os mesmos eletrodos usados nos experimentos eletroquímicos foram aqui empregados. A vantagem de uma deposição da mistura eletroativa sobre o tecido de carbono é que este substrato apresenta baixa absorção de radiação. Deste modo, o eletrodo de trabalho é posicionado na parte central da célula, ao longo de aberturas para passagem da radiação γ . Um aspecto importante nesta célula é a possibilidade de reduzir a espessura da camada de eletrólito durante as aquisições. Isso é feito utilizando 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 eletrodo de trabalho e reduzindo a espessura da camada de eletrólito. Nesta condição, o caminho 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. A imagem da Figura 44a e c mostra a célula montada com todos os seus componentes e sua utilização acoplada ao espectrômetro. As dimensões da célula e disposição dos seus componentes foram definidas de modo a permitir fácil adaptação e fixação aos Espectrômetros de Mössbauer disponíveis.

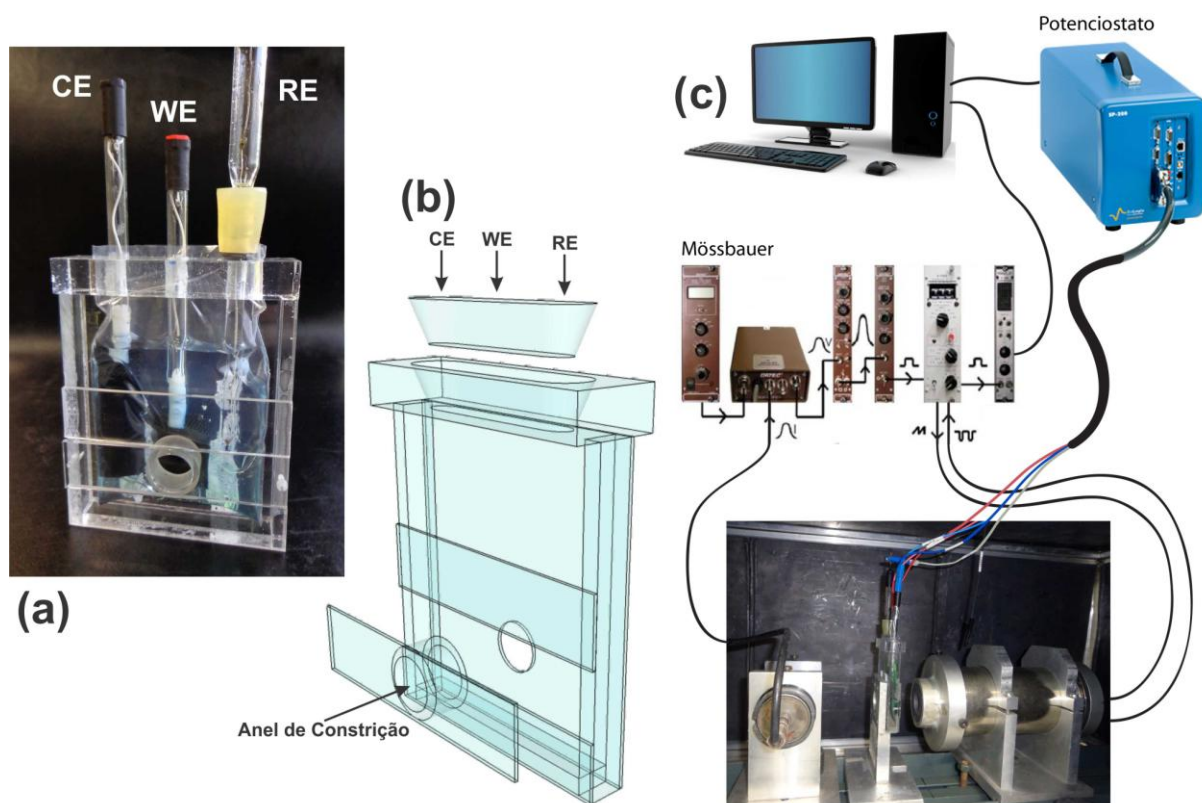


Figura 44. (a) Imagem da célula eletroquímica dedicada a análises in-situ por espectroscopia Mössbauer, onde estão indicados os eletrodos utilizados (WE – eletrodo de trabalho, CE – contra-eletrodo, RE – referência), (b) Ilustração da estrutura em plexiglass construída para a montagem de célula eletroquímica. Uma tampa existente na estrutura permite a inserção dos eletrodos e fixação de um saco plástico de polietileno (70 mm \times 100 mm), (c) Ilustração da montagem da célula eletroquímica no espectrômetro.

IV.9.2. Análises por Espectroscopia Mössbauer In-Situ

Para realização deste estudo foi utilizada a mesma amostra analisada por GITT, o composto $\text{Cu}^{\text{II}}87\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$, $\text{Cu}_{2,60}\text{Fe}_{0,40}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, na reação de inserção de íons Na^+ . Os resultados obtidos por GITT são de grande importância ao estudo Mössbauer, uma vez que fornecem a curva termodinâmica de potencial e as quantidades exatas de íon Na^+ inseridas na estrutura. Antes da aquisição dos espectros a célula foi submetida a ciclos consecutivos de carga/descarga em taxa 1C, na região de potencial de 0 – 1,1 V, de maneira a atingir um estado de equilíbrio e uniformidade dos processos de transferência redox. Para aquisição dos espectros foram selecionados três pontos na curva de potencial termodinâmico: (i) um deles no estado totalmente oxidado a 1,0 V; (ii) um no estado parcialmente reduzido a 0,55 V; e (iii) outro no estado totalmente reduzido a 0,05 V. Deste modo, o potenciostato utilizado (o modelo portátil SP-200 da Bio-logic) foi programado para alterar o potencial de célula com taxa 1C e se manter em potencial constante nos pontos pré-definidos durante as aquisições. O registro da curva resultante do estudo realizado é mostrado na Figura 45, onde estão indicadas as regiões onde foram feitas as aquisições dos espectros Mössbauer, nos três potenciais selecionados. O tempo de aquisição de cada um dos três espectros adquiridos foi de aproximadamente 24 horas cada, levando a resultados com contagens adequadas às análises desejadas. Apesar do pequeno tamanho de partículas na amostra estudada (cerca de 10 nm), e do estudo ter sido conduzido em temperatura ambiente, o alargamento dos picos nos espectros obtidos não foi excessivamente grande e permitiram uma análise satisfatória dos dados.

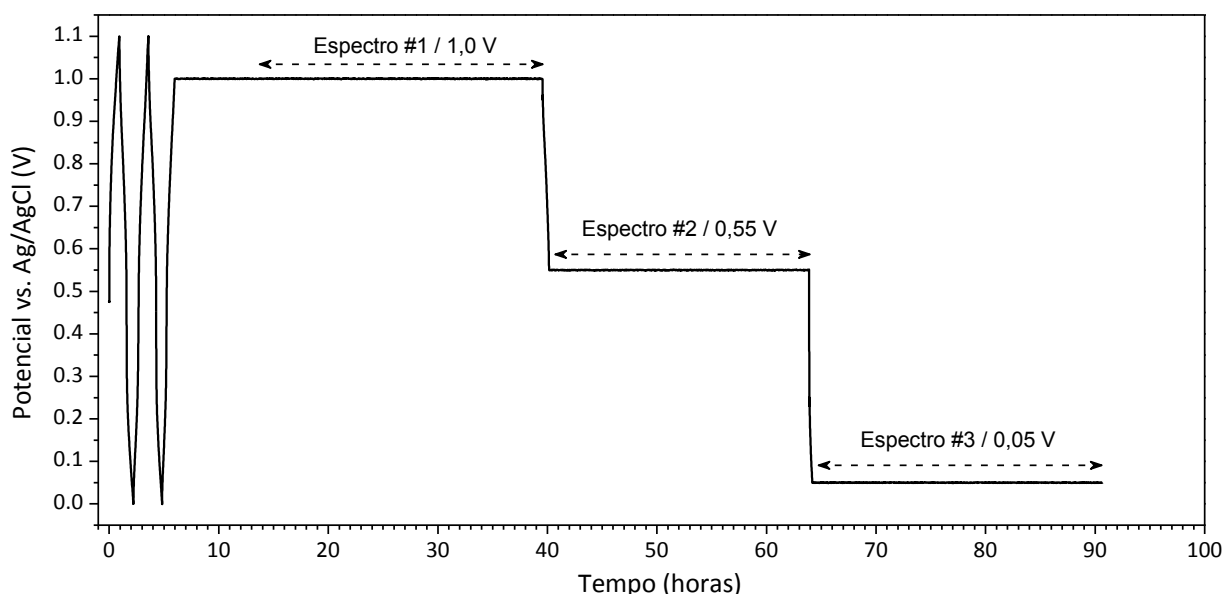


Figura 45. Curvas galvanostáticas de carga/descarga com estados estacionários de potencial, registradas no estudo por espectroscopia Mössbauer in-situ. O processo foi realizado no eletrólito de $\text{NaNO}_3 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. As regiões indicadas correspondem aos períodos de coleta dos espectros.

Os espectros coletados em cada ponto utilizado são mostrados na Figura 46, com as respectivas atribuições das espécies e estados eletrônicos identificados. O anexo I apresenta a tabela contendo os valores das interações hiperfinas resultantes da análise realizada. Claramente se observa mudanças nítidas nos espectros indicando alterações significativas nos estados eletrônicos. Analisando-se rapidamente os resultados apresentados vemos a presença inicial de diferentes estados eletrônicos de Fe^{III} , e após as etapas de inserção de Na^+ , a redução para estados eletrônicos de Fe^{II} . Resultados estes de acordo com o comportamento esperado.

Um fato relevante a ser inicialmente discutido é a presença da espécie apresentada como Fe^{3+} (linha verde), a qual está presente em todos os espectros coletados. A presença deste estado é atribuída a existência de uma fase, ou parcela de material existente no eletrodo, que se encontra eletroquimicamente inativa. Uma fase, ou material ativo, contendo ferro, deveria se encontrar obrigatoriamente no estado reduzido em potenciais próximos a 0 V (vs. Ag/AgCl). O fato de existir a presença de Fe^{3+} indica que este material não está eletroquimicamente ativo no sistema. A explicação mais plausível é que ele corresponde a uma parcela de material presente no eletrodo que foi eventualmente degradada ao longo do tempo (desde o preparo inicial do material).

Esta fase pode permanecer inativa eletroquimicamente, principalmente se o contato elétrico entre estas partículas e a matriz condutora do eletrodo não é adequado. Deste modo, esta fase identificada como Fe^{3+} é atribuída a uma fase inativa, não foi considerada na análise dos estados eletrônicos do material eletroquimicamente ativo durante as reações de inserção.

Analisando-se inicialmente o espectro na Figura 46a, vemos a presença neste estado inicial de estado oxidados Fe^{III} alto-spin e Fe^{III} baixo-spin. Esta condição é consistente com as discussões feitas anteriormente, onde se sabe que o composto azul da Prússia apresenta na sua estrutura os estados Fe^{II} baixo-spin (LS) nos sítios associados a ligantes de campo forte (ou seja $\text{Fe}(-\text{C}\equiv\text{N})_6$) e Fe^{III} alto-spin (HS) nos sítios associados a ligantes de campo fraco (ou seja $\text{Fe}(-\text{N}\equiv\text{C})_6$). Após completa oxidação deste composto espera-se a manutenção dos estados LS e HS nas espécies Fe^{III} , como usualmente aceito e já demonstrado experimentalmente [96] e teoricamente [86] para o azul da Prússia e sua forma oxidada (algumas vezes chamada de amarelo da Prússia). Esta informação do espectro coletado em 1,0 V está, assim, em bom acordo com o comportamento esperado e já descrito em literatura.

Uma análise do espectro da Fig. 46b, no estado parcialmente reduzido do composto Cu^{II} 87%, mostra exclusivamente a presença de Fe^{II} nos estados baixo-spin. Percebe-se que o ajuste mais adequado exige o uso de dois singletos ligeiramente diferentes, os quais correspondem a dois sítios de Fe^{II} (LS) em ambientes químicos distintos.

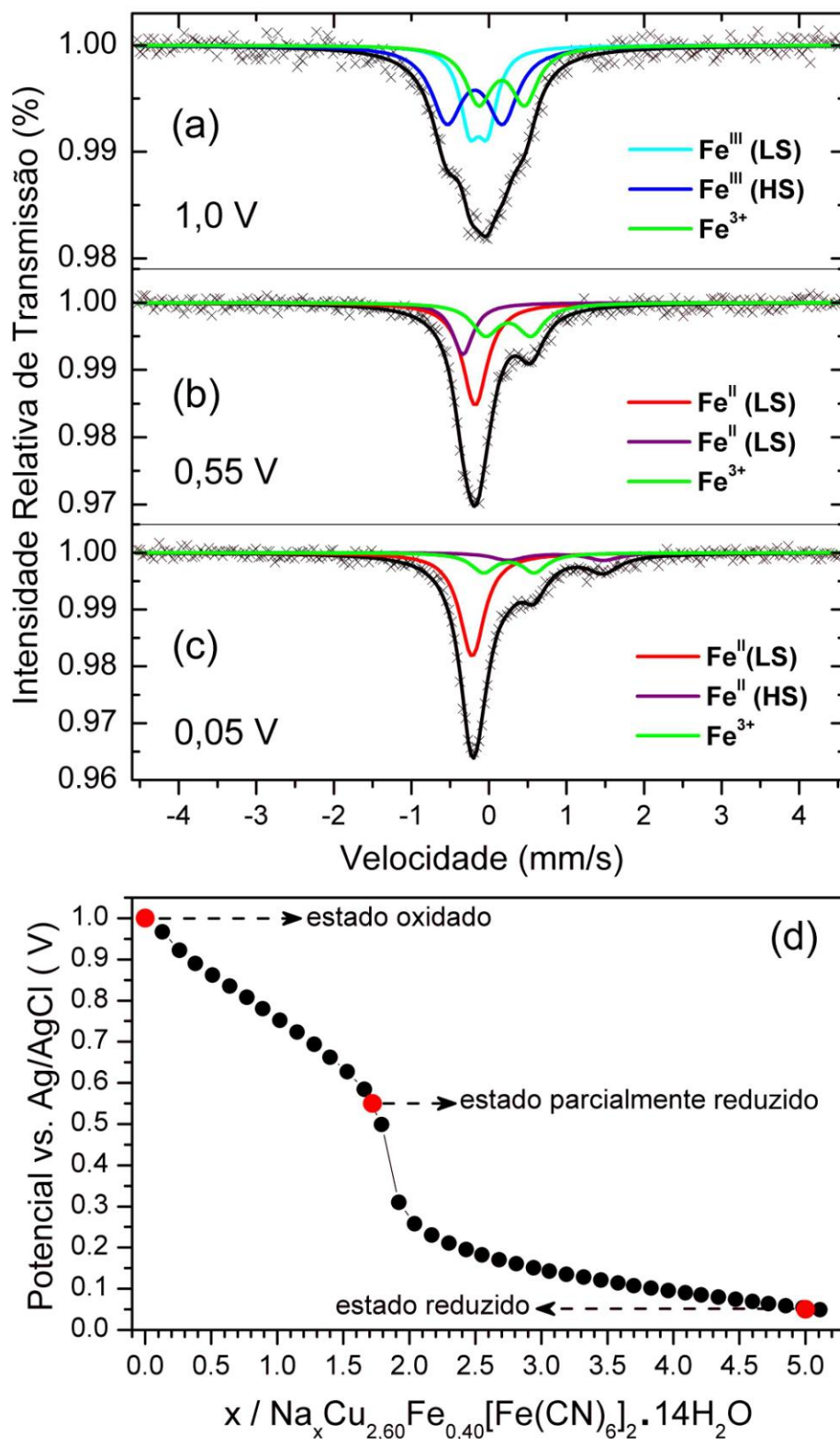


Figura 46. Espectros Mössbauer coletados nos experimentos in-situ conduzidos com a amostra Cu^{II}87%-HCFe^{III}. (a) espectro coletado no estado totalmente oxidado (1,0 V), (b) espectro no estado parcialmente reduzido (0,55 V) e (c) espectro no estado totalmente reduzido (0,05 V). HS se refere a estados alto-spin e LS a estados baixo-spin. Em (d) é mostrada a curva de potencial termodinâmico com a indicação dos pontos onde foram coletados os espectros.

Pode-se inferir a partir destes dados que nesta etapa do processo de redução (inserção iônica) os Fe^{III} (HS e LS) presentes na estrutura foram completamente reduzidos a Fe^{II} , com a consequente mudança do estado de spin de um deles (de HS para LS). Mesmo em um sítio associado aos ligantes de campo fraco ($\text{Fe}(-\text{N}\equiv\text{C})_6$), o estado de baixo-spin se mostra energeticamente mais estável. Esta informação ajuda a esclarecer um aspecto muitas vezes controverso na literatura, onde os estados do chamado sal de Everitt (forma reduzida do azul da Prússia) tem sido reportado de diferentes maneiras. *Wojdel et al.* [86] tem proposto este mesmo comportamento para o sal de Everitt, baseando-se em cálculos teóricos. Estes resultados aqui apresentados são bastante conclusivos e permitem propor os diagramas da Figura 47 para as mudanças nos estados eletrônicos de 1,0 V para 0,55 V.

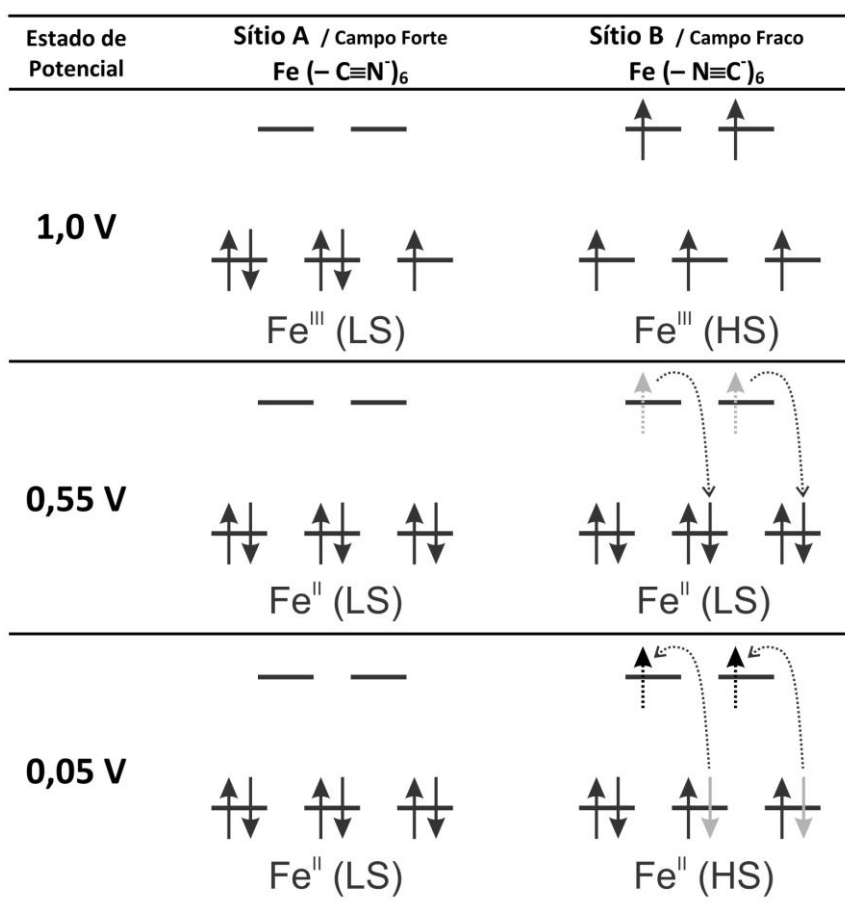


Figura 47. Diagramas com as representações dos possíveis estados eletrônicos dos íons de ferro do composto Cu^{II} 87% nas diferentes condições de potencial estudadas. Nestes diagramas estão representados os orbitais t_{2g} e e_g e as prováveis transições envolvidas entre os estados de baixo-spin (LS) e alto-spin (HS), nos sítios associados a ligantes de campo forte (sítio A) e de campo fraco (sítio B).

Nestes diagramas estão representados os orbitais t_{2g} e e_g associados ao desdobramento do campo cristalino na coordenação octaédrica dos metais envolvidos. A 1,0 V os Fe^{III} se encontram nos estados LS e HS, associados respectivamente aos sítios A (campo forte) e B (campo fraco). Após redução, mediante a inserção de Na^+ em $x \sim 2$ a 0,55V, os Fe^{II} formados estão ambos no

estado LS. O campo forte do sítio A mantém o estado LS. Já no sítio B, mesmo em condição de campo fraco, ocorre um decaimento dos elétrons dos orbitais e_g para os t_{2g} . Este decaimento ocorre, pois a energia de desdobramento do campo cristalino ($10Dq$) acaba sendo superior a energia associada ao emparelhamento destes elétrons em t_{2g} .

Um fato que não pode ser negligenciado neste sistema é a presença do Cu^{2+} , que pode explicar os efeitos observados no espectro coletado a 0,05 V. Na Fig. 46c observa-se que o ferro se mantém no estado Fe^{II} ; todavia, com o surgimento de um estado HS, claramente evidente no espectro coletado. Percebe-se aqui que a transferência de carga associada à inserção de Na^+ não ocorre no Fe, mas inevitavelmente nos íons Cu^{2+} . Espera-se assim uma redução de Cu^{2+} para Cu^+ , como sugerido inicialmente na discussão dos resultados eletroquímicos de capacidade diferencial. É interessante comentar neste momento a relação entre as quantidades de íon Na^+ inseridos e a estequiometria do composto. O Cu^{II} 87% apresenta uma fórmula $Cu_{2,60}Fe_{0,40}[Fe(CN)_6]_2 \cdot 14H_2O$. Pode-se perceber que, de maneira aproximada, a inserção de $x \sim 2$ mols de Na^+ em 0,55 V deve levar, conseqüentemente, a redução de dois mols de Fe^{3+} . Do mesmo modo, a inserção de mais 3 mols de Na^+ , de 0,55 a 0,05 V, promove a redução de aproximadamente 3 mols de Cu^{2+} . Valores estes relativamente consistentes com a estequiometria do composto analisado. Estas alterações no estado de spin do Fe^{II} de LS para HS a 0,05 V são também representadas na Figura 47. A ocorrência deste efeito deve necessariamente estar ligada a redução de Cu^{2+} para Cu^+ , uma vez que alterações adicionais no estado de oxidação do Fe não são observadas. Uma proposta para explicar esta alteração no estado de spin do Fe^{II} é baseada na forte distorção de Jahn-Teller observada nos íons de Cu^{2+} em coordenação octaédrica.

Sabe-se que o estado de spin (HS e LS) em muitos compostos pode ser modificado mediante alterações na temperatura ou pressão a que o material é submetido. A Figura 48 ilustra um diagrama clássico utilizado para explicar o fenômeno de cruzamento de spin (*'spin crossover'*) em materiais no qual uma temperatura crítica (ou pressão crítica) promove a mudança entre estados $HS \leftrightarrow LS$ [97]. Uma vez que o estado HS se encontra em um nível de energia mais elevado, a transição do estado LS para HS exige uma energia adicional correspondente a $\Delta E_{(HS/LS)}$, a qual pode ser fornecida como energia térmica ($k_B T$). Este tipo de fenômeno tem sido amplamente reportado e estudado [98,99]. Outra maneira de induzir esta alteração de spin é através de grandes aumentos da pressão no sistema. Este fato pode levar a ligeiras mudanças no comprimento das ligações metal-ligantes ($r(M-L)$); sendo esta mudança suficiente para alterar os valores de $10Dq$ e assim promover a alteração do estado de spin. Sabe-se que estados LS apresentam ligações M-L mais curtas que os respectivos estados HS, e assim uma variação no

comprimento das ligações ($\Delta r_{(HS/LS)}$) pode levar a mudança HS \leftrightarrow LS. A redução na distância M-L durante a mudança de HS para LS é usualmente da ordem de 10%, ou cerca de 20 pm [98].

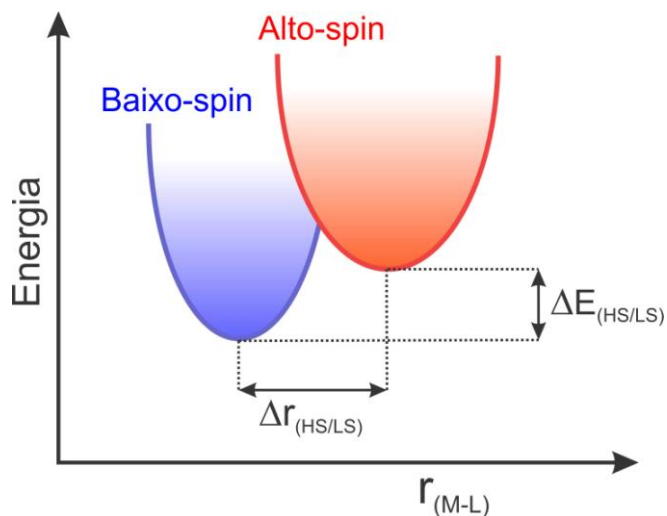


Figura 48. Representação de um diagrama de energias associado a transição entre estados alto-spin (HS) e baixo-spin (LS), indicando a diferença de energia entre estes estados ($\Delta E_{(HS/LS)}$) e a correspondente alteração na distância de ligação metal-ligante ($\Delta r_{(HS/LS)}$). Estados LS apresentam distância M-L mais curtas que estados HS.

Tem sido demonstrado empiricamente que a relação entre o $10Dq$ e os comprimentos de ligação M-L ($r_{(M-L)}$) segue a proporcionalidade $10Dq \propto r_{(M-L)}^{-n}$, onde n é uma constante característica de cada sistema com valores entre 5 – 9 [100]. A ocorrência do fenômeno de cruzamento de spin depende de valores adequados de $10Dq^{HS}$ e $10Dq^{LS}$ no sistema. *Hauser* [100] tem feito importantes considerações sobre este aspecto, sugerindo que as alterações de spin podem ocorrer quando $10Dq^{HS} < 10.000 \text{ cm}^{-1}$ e $10Dq^{LS} > 23.000 \text{ cm}^{-1}$. Para compostos de Fe^{II} os valores devem ser da ordem de $10Dq^{HS} \cong 11.000 - 12.500 \text{ cm}^{-1}$ e $10Dq^{LS} \cong 19.000 - 22.000 \text{ cm}^{-1}$.

A forte distorção de Jahn-Teller observada em complexos de Cu^{2+} usualmente provoca significativas alterações nas distâncias de ligação Cu-Ligante. A Tabela 6 apresenta alguns exemplos de compostos de Cu^{2+} e suas distâncias típicas de ligação distorcidas axialmente ('z-out') [101].

Tabela 6. Valores típicos de distâncias metal-ligante em compostos de Cu^{II}

Composto	Distâncias Curtas	Distâncias Longas
CuF_2	4F com 193 pm	2F com 227 pm
Na_2CuF_4	4F com 191 pm	2F com 237 pm
$CuCl_2$	4Cl com 230 pm	2Cl com 295 pm
$Cu(NH_3)_6^{2+}$	4N com 207 pm	2N com 262 pm

Os valores tipicamente observados mostram alterações da ordem de 40 – 60 pm, o que indica que distorções desta ordem podem de fato ser responsáveis por efeitos de cruzamento de

spin. Este tipo de efeito induzido por distorções de Jahn-Teller já tem sido reportado em alguns complexos de metais de transição [102,103].

Aqui, no caso do composto Cu^{II} 87%, acredita-se que a distorção de Jahn-Teller nos octaedros de Cu^{2+} deve levar a uma diminuição dos comprimentos de ligação Fe-N nos sítios B. Esta diminuição favorece a ocorrência de estados LS. Uma vez que o Cu^{2+} é reduzido para Cu^+ , e o octaedro assume sua geometria regular, a distância de ligação Fe-N deve sofrer um aumento favorecendo os estados HS no sítio B. Uma ilustração qualitativa deste efeito é mostrada na Figura 49, onde se mostra a interpretação de que os estados HS e LS estão diretamente associados às distâncias Fe-N. Sendo estas distâncias dependentes da ocorrência das distorções de Jahn-Teller.

Pode-se comentar ainda que com a ocorrência de diferentes estados eletrônicos, com diferentes comprimentos de ligação M-L, além de geometrias distorcidas por Jahn-Teller, a estrutura do composto se mantém na forma cúbica. Distorções tetragonais raramente são observadas nestes compostos, os quais apresentam uma rede extremamente flexível capaz de acomodar diferentes comprimentos de ligação. Esta característica tem sido reportada por alguns autores, estudando, por exemplo, soluções sólidas de análogos de azul da Prússia do tipo $\text{M}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ em diferentes proporções [104]. Este efeito tem sido explicado também pela ocorrência de arranjos periódicos alternados na estrutura (p.ex. $\text{M}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$), os quais compensam as distorções existentes; uma vantagem da flexibilidade ocupacional nos sítios metálicos.

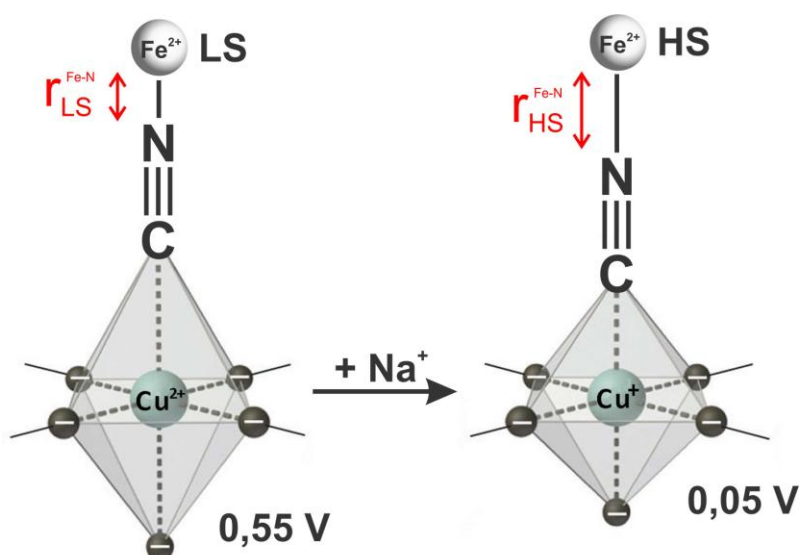


Figura 49. Ilustração simplificada onde se demonstra a proposta de que as distâncias de ligação Fe-N determinam os estados HS e LS, em função da ocorrência das distorções de Jahn-Teller no Cu^{2+} .

IV.10. Considerações Finais – Estados Eletrônicos e Diagramas de Energia

Uma vez estabelecidos os prováveis estados eletrônicos durante os processos de carga/descarga pode-se reavaliar os dados eletroquímicos de modo a compreender mais profundamente as variações de potencial no sistema estudado. Uma ferramenta importante para este tipo de análise são os chamados diagramas de *Goodenough*, que consistem em diagramas de energia qualitativos (ou semi-quantitativos), que ajudam a compreender as alterações do potencial de célula em função dos pares redox envolvidos [12,17]. Uma proposta de um diagrama qualitativo de energia para o sistema $\text{Cu}^{\text{II}}/87\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$ é mostrada na Figura 50. Este diagrama foi construído baseando-se nas conclusões acerca dos estados eletrônicos e dos pares redox envolvidos no processo de eletroinserção de íons Na^+ e em um diagrama de densidade de estados teoricamente obtido para o azul da Prússia por *Pajeroski et al.* [105].

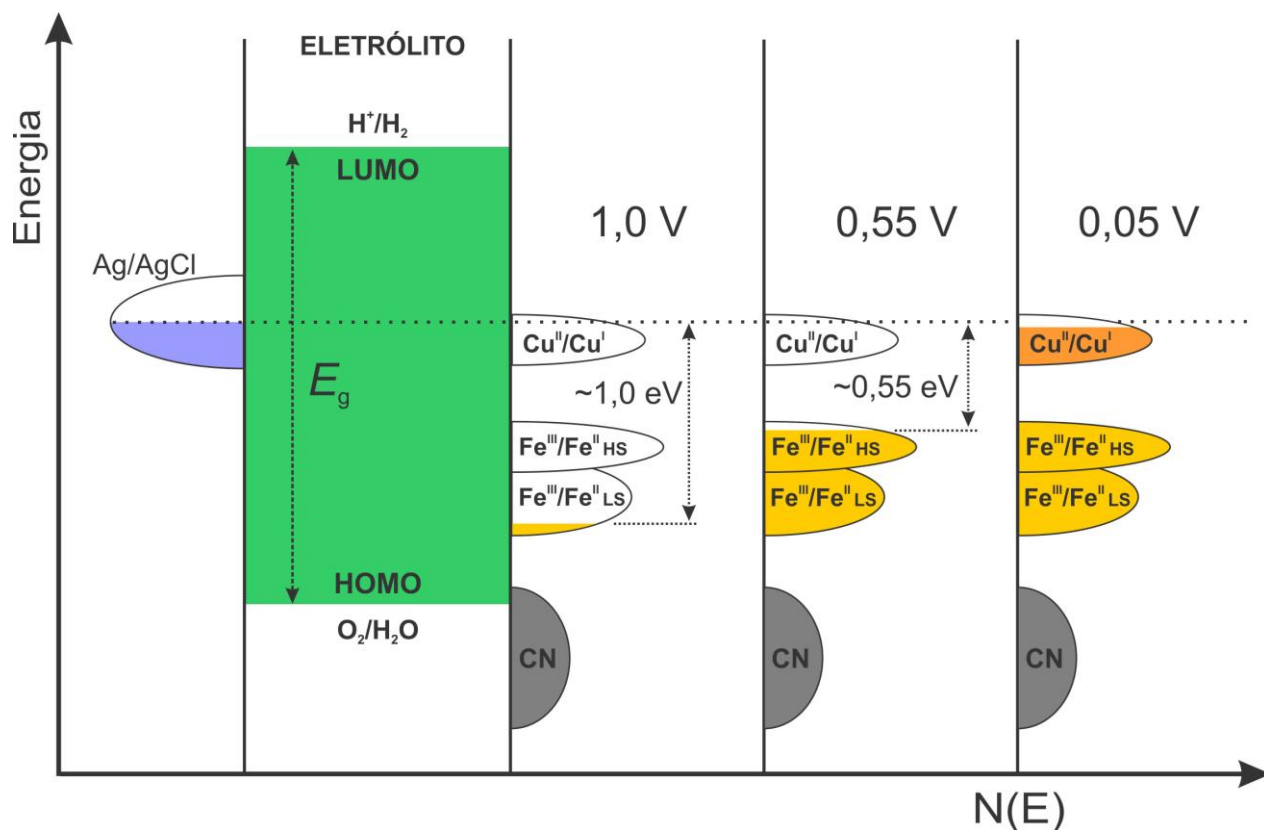


Figura 50. Diagrama simplificado dos estados de energia no composto $\text{Cu}^{\text{II}}/87\%-\text{HCFe}^{\text{III}}$ durante as reações de inserção de íons Na^+ . Estão representados o eletrólito e a respectiva janela de estabilidade, e o par eletroquímico Ag/AgCl , utilizado como referência nos experimentos eletroquímicos.

Este diagrama permite compreender de maneira mais clara as alterações observadas nos experimentos realizados. Como já comentado anteriormente, as reações redox estudadas devem se encontrar dentro dos limites da janela de potencial do eletrólito, evitando-se assim que os estados HOMO e LUMO sejam atingidos com a consequente decomposição do eletrólito. O

diagrama apresenta a esquerda a posição aproximada na escala de energia do par redox do eletrodo de referência Ag/AgCl. Esta referenciação é importante, pois permite estabelecer na escala de energia a localização aproximada dos processos associados aos pares redox estudados. Sabendo-se que o par redox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ se encontra em potenciais próximos a zero ($\sim 0,1$ V vs. Ag/AgCl), a banda associada a este par é representada na Fig. 50 muito próxima ao potencial do Ag/AgCl.

As bandas associadas ao par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ se encontram abaixo, uma vez que estes processos redox são observados na região de potencial 0,6–0,9 V. Sabendo-se que o estado HS se encontra num estado de energia superior ao LS, uma pequena separação entre estas bandas deve ser observada. Pode-se comentar aqui a ordem de grandeza desta separação. A curva de carga/descarga do Cu^{II} 87% na Figura 36, mostra que os potenciais redox associados a inserção iônica ocorre nos valores 0,02 V, 0,69 V e 0,85 V; sendo os dois últimos referentes aos pares $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ HS e $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ LS, respectivamente. De maneira muito aproximada, a diferença de potencial entre eles pode ser relacionada à diferença de energia entre estes estados, sendo assim da ordem de 0,16 V. Este valor corresponde a uma energia de aproximadamente 1300 cm^{-1} ; valor de acordo com o esperado para a ocorrência de um processo de cruzamento de spin. *Hauser* [100] apresenta argumentos onde indica que o processo de troca de spin (spin crossover) deve ocorrer quando a diferença de energia entre os estados HS e LS é de no máximo 2000 cm^{-1} .

Deste modo, o diagrama da Fig. 50 permite observar que quando o potencial de célula se encontra em torno de 1,0 V (estado oxidado) a posição do nível de Fermi, ou do potencial químico do material ativo, se encontra cerca de 1 eV abaixo da referência de Ag/AgCl. Um processo de inserção de íons Na^+ , e assim de redução nos pares redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, leva o potencial químico para cerca de 0,5 eV. Uma nova etapa de redução no par $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ coloca o nível de Fermi muito próximo ao potencial do par Ag/AgCl, e o potencial de célula se aproxima de zero. Este comportamento pode ser diretamente relacionado ao perfil de potencial da curva termodinâmica na Figura 46d. A variação de potencial entre 1,0 – 0,6 V corresponde principalmente ao deslocamento do nível de Fermi durante o preenchimento das bandas dos pares $\text{Fe}^{\text{3+}}/\text{Fe}^{\text{2+}}$. O rápido decréscimo do potencial entre 0,6 – 0,25 V indica o rápido deslocamento do nível de Fermi na região de estados não ocupados entre as bandas de Fe e Cu. O deslocamento da energia de Fermi ocorre novamente de forma mais lenta entre 0,25 – 0,1 V a medida que a banda do par $\text{Cu}^{\text{2+}}/\text{Cu}^{\text{+}}$ é também preenchida.

Estes diagramas de energia, apesar de bastante simplificados, permitem uma melhor compreensão do comportamento do sistema estudado, contribuindo para um futuro

desenvolvimento de novos materiais com melhor desempenho eletroquímico em dispositivos de armazenagem de energia.

V. CONCLUSÕES

Através do estudo proposto e dos experimentos realizados, foi possível obter compostos mistos de hexacianoferrato de cobre e ferro com a estrutura cúbica característica dos compostos derivados do azul da Prússia. Além disso, esse material foi caracterizado como nanopartículas da ordem de 7-15 nm, sendo este um tamanho apropriado para a aplicação em reações de eletroinserção iônica. As capacidades de descarga, obtidas por experimentos eletroquímicos em meio aquoso, de 60-80 mAhg⁻¹ para as reações com íon sódio e de 90-120 mAhg⁻¹ para os íons lítio, em taxas tão elevadas quanto 20C. A importância da manutenção de uma capacidade de energia elevada na taxa 20C é que esta corresponde a uma descarga em três minutos apenas. Dessa forma, se deve destacar o material K_{0,80}Cu_{1,60}[Fe(CN)₆], que teve capacidade de 120 mAhg⁻¹ para uma taxa de 1C e 90 mAhg⁻¹ para 20C nas reações com Li⁺. As reações tiveram uma variação de potencial entre os estados carregado e descarregado de 0,5V aproximadamente. Já os experimentos *in situ* de espectroscopia Mössbauer foram essenciais para a elucidação e compreensão dos processos redox envolvidos durante as reações de inserção iônica nos materiais estudados. Ainda, foram obtidas evidências da ocorrência de efeitos de cruzamento de spin (*spin crossover*) durante o processo de descarga. Esse conjunto de dados resultantes desse trabalho contribui para um melhor entendimento dos compostos que podem ser aplicados em dispositivos de armazenamento de energia e dos fenômenos físico-químico recorrentes nessa área. Como resultado, um aporte para o desenvolvimento de novos materiais e sistemas para baterias recarregáveis.

VI. REFERÊNCIAS

- [1] Research and Markets – Global Market for Lithium-Ion Batteries – Forecast, Trend & Opportunities 2013-2020.
http://www.researchandmarkets.com/reports/2599948/global_market_for_lithiumion_batteries.
(acessado em 07/2015).
- [2] B. Scrosati, *La Chimica e l'Industria*, **79** (1997) 463.
- [3] J.M. Tarascon e M. Armand. *Nature* **414** (2001) 359.
- [4] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson. *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 2193.
- [5] Y. Wang, H. Zhou, *ChemSusChem* **3** (2011) 571.
- [6] H. Pan, Y.-S. Hu e L. Chen, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 2338.
- [7] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba. *Chem. Rev.* **114** (2014) 11636–11682.
- [8] M. H. Han, E. Gonzalo, G. Singha, T. Rojo. *Energy Environ. Sci.*, **8**, (2015) 81–102 | 81.
- [9] H.D. Yoo, I.Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinsky, N. Pour, D. Aurbach. *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 2265.
- [10] L. A. Montoro, M. Abbate, J. M. Rosolen. *Electrochemical and Solid-State Letters* **3** 9 (2000) 410-412.
- [11] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rouse, D. Foix, D. Gonbeau, A. S. Prakash, M. L. Doublet, K. Hemalatha, J.-M. Tarascon. *Chem. Mater.* **25** (2013) 1121–1131.
- [12] C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult. *Inorganics* **2** 1 (2004) 132-154.
- [13] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin; *Solid State Physics*, Brooks/Cole - USA, 1976.
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 8th Edition (2005).
- [15] P. G. Bruce. *Chem. Commun.* (1997) 1817.
- [16] B. C. Melot, J.-M. Tarascon, *Accounts of Chemical Research.* **46** 5 (2013) 1226–1238.
- [17] J. B. Goodenough, Y. Kim. *Chemistry of Materials.* **22** 3 (2010) 587.
- [18] W. Li, W.R. McKinnon, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2310–2316.
- [19] W. Li, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1742–1746.
- [20] C.H. Mi, X.G. Zhang, H.L. Li, *J. Electroanal. Chem.* **602** (2007) 245–254.
- [21] A. Salkind, G. Zguris, em T.B. Reddy (Ed.). *Linden's Handbook of Batteries*. 4th ed., McGraw Hill Professional, New York (2011) 16.1 e 16.87.
- [22] H. Kim, J. Hong, K.-Y. Park, H. Kim, S.-W. Kim, K. Kang. *Chem. Rev.* **114** (2014) 11788–11827.
- [23] Y.-G. Wang, Y.-Y.Xia. *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A450.

- [24] Q. Qu, L. Fu, X. Zhan, D. Samuelis, J. Maier, L. Li, S. Tian, S., Z. Li, Y. Wu. *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 3985.
- [25] A. Yuan, Q. Zhang. *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 1173.
- [26] W. Tang, L.L. Liu, S. Tian, L. Li, Y.B. Yue, Y. P. Wu, S. Y. Guan, K. Zhu. *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 1524.
- [27] V.S. Nair, Y. L. Cheah, S. J. Madhavi. *Electrochem. Soc.* **161** (2014) A256.
- [28] H. Manjunatha, T. V. Venkatesha, G. S. J. Suresh. *Solid State Electrochem.* **16** (2012) 1941.
- [29] H. Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang, L. Chen. *Electrochim. Acta* **52** (2007) 3280.
- [30] H. Wang, Y. Zeng, K. Huang, S. Liu, L. Chen. *Electrochim. Acta* **52** (2007) 5102.
- [31] M. Zhao, B. Zhang, G. Huang, H. Zhang, X. J. Song. *Power Sources* **232** (2013) 181.
- [32] G. Wang, L. Fu, N. Zhao, L. Yang, Y. Wu, H. Wu. *Angew. Chem.* **119** (2007) 299.
- [33] S. Liu, S. H. Ye, C. Z. Li, G. L. Pan, X. P. J. Gao. *Electrochem. Soc.* **158** (2011) A1490.
- [34] D. Zhou, S. Liu, H. Wang, G. J. Yan. *Power Sources* **227** (2013) 111.
- [35] J. F. Whitacre, A. Tevar, S. Sharma. *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 463.
- [36] W. Wu, J. Yan, A. Wise, A. Rutt, J. F. J. Whitacre. *Electrochem. Soc.* **161** (2014) A561.
- [37] Z. Li, D. Young, K. Xiang, W. C. Carter, Y. -M. Chiang. *Adv. Energy Mater.* **3** (2013) 290.
- [38] C. Deng, S. Zhang, Z. Dong, Y. Shang. *Nano Energy* **4** (2014) 49.
- [39] J. F. Whitacre, T. Wiley, S. Shanbhag, Y. Wenzhuo, A. Mohamed, S. E. Chun, E. Weber, D. Blackwood, E. Lynch-Bell, J. Gulakowski, C. Smith, D. J. Humphreys. *Power Sources* **213** (2012) 255.
- [40] Y. Liu, Y. Qiao, W. Zhang, H. Xu, Z. Li, Y. Shen, L. Yuan, X. Hu, X. Dai, Y. Huang. *Nano Energy* **5** (2014) 97.
- [41] X. Wu, Y. Cao, X. Ai, J. Qian, H. Yang. *Electrochem. Commun.* **31** (2013) 145.
- [42] X.-Y. Wu, M.-Y. Sun, Y.-F. Shen, J.-F. Qian, Y.-L. Cao, X.-P. Ai, H.-X.; Yang. *ChemSusChem* **7** (2014) 407.
- [43] M. Pasta, C. D. Wessells, N. Liu, J. Nelson, M. T. McDowell, R. A. Huggins, M. F. Toney, Y. Cui. *Nat. Commun.* **5** (2014) 3007.
- [44] H. Qin, Z. P. Song, H. Zhan, Y. H. J. Zhou. *Power Sources* **249** (2014) 367.
- [45] Anonymous. *Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum* **1** (1710) 377–378.
- [46] J. Woodward, *Phil. Trans.* **33** (1724) 15–17.
- [47] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J. B. Goodenough. *Chem. Commun.* **48** (2012) 6544–6546.
- [48] J. C. Wojdeł. *J Mol Model* **15** (2009) 567–572.

- [49] H.U. Güdel, H. Stucki, A. Ludi. *Inorg. Chim. Acta* **7** (1973) 121.
- [50] K. Maer, M. L. Beasley, R. L. Collins, W. O. Milligan. *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 3201.
- [51] A. K. Bonnette, J. F. Allen. *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1613.
- [52] V. D. Neff. *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 1382 – 1384.
- [53] E. W. Grabner, S. Kalwellis-Mohn. *J. Appl. Electrochem.* **17** (1986) 653 – 656.
- [54] K. Honda, H. Hayashi. *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 1330 – 1334.
- [55] M. Kaneko, T. A. Okada. *J. Electroanal. Chem.* **255** (1988) 45–52.
- [56] C. D. Wessells, S. V. Peddada, M. T. McDowell, R. A. Huggins, Y. Cui. *J. Electrochem. Soc.* **159** (2011) A98.
- [57] C. D. Wessells, R. A. Huggins, Y. Cui. *Nature Communications* **2** (2011) 550.
- [58] Y. Lu, L. Wang, J. Chenga, J. B. Goodenough. *Chem. Commun.* **48** (2012) 6544-6546.
- [59] P. Nie, L. Shen, H. Luo, B. Ding, G. Xu, J. Wang, X. Zhang. *J. Mater. Chem. A.* **2** (2014) 5852-5857.
- [60] J. Song, L. Wang, Y. Lu, J. Liu, B. Guo, P. Xiao, J.-J. Lee, X.-Q. Yang, G. Henkelman, J. B. Goodenough. *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 2658–2664.
- [61] L. Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 2548–2554.
- [62] C. R. A. Clauss, H. E. L. G. Schweigart. *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 951.
- [63] T.R. Jow, L.W. Shacklette. *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 1.
- [64] W. Weppner, R. A. Huggins. *J. Sol. State Chem.* **22** (1977) 297.
- [65] W. Weppner, R. A. Huggins. *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1569.
- [66] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi. *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2704.
- [67] F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Halg. *Inorg. Chem.* **19** (1980) 956.
- [68] L. Vegard. *Zeitschrift für Physik* **5** 1 (1921) 17–26.
- [69] A. R. Denton, N. W. Ashcroft. *Phys. Rev. A* **43** 6 (1991) 3161–3164.
- [70] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-767.
- [71] A. Widmann, H. Kahlert, I. Petrovic-Prelevic, H. Wulff, J. V. Yakhmi, N. Bagkar, F. Scholz. *Inorganic Chemistry* **41** 22 (2002).
- [72] C. D. Wessells, M. T. McDowell, S. V. Peddada, M. Pasta, R. A. Huggins, Y. Cui. *ACS Nano* **6** 2 (2012) 1688–1694.
- [73] P. Scherrer. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26** (1918) 98-100.
- [74] J. I. Langford, A. J. C. Wilson. *J. Appl. Cryst.* **11** (1978) 102-113.

- [75] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi. *World Journal of Nano Science and Engineering* **2** (2012) 154-160.
- [76] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder *Nano Lett.* 2010, **10**, 4123–4127
- [77] D. B. Williams, C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science*, 2nd Edition, Springer Publisher, 2009.
- [78] L. Reimer, H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5th Edition, Springer Publisher, 2008.
- [79] A. Widmann, H. Kahlert, I. Petrovic-Prelevic, H. Wulff, J. V. Yakhmi, N. Bagkar, F. Scholz. *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5706.
- [80] W. Weppner, em P.G. Bruce (Ed), *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, UK, 1995, 199.
- [81] K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, I. Tanaka. *Physical Review B* **78** (2008) 214303.
- [82] D. H. Lee, J. Xuz, Y.S. Meng. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 3304.
- [83] Y. Zhu, Y. Xu, Y.Liu, C. Luo, C. Wang. *Nanoscale* **5** (2013) 780
- [84] W. Weppner, R.A. Huggins. *Ann. Rev. Mater Sci.* **8** (1978) 269.
- [85] D.M. Pajerowski, T. Watanabe, T. Yamamoto, Y. Einaga. *Physical Review B* **83** (2011) 153202.
- [86] J.C. Wojde, I.P. R. Moreira, S.T. Bromley, F. Illas. *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 2032–2036.
- [87] L.A. Montoro, J.M. Rosolen, *Electrochimica Acta* **49** (2004) 3243.
- [88] C.D. Wessells, S.V. Peddada, M.T. McDowell, R. Huggins, Y. Cui. *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) A98.
- [89] J. O’M. Bockris, A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry I - Ionics*, 2nd Edition, Plenum Press, New York – 1998.
- [90] P.C.F. Pau, J.O. Berg, W.G. McMillan. *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 2671-2679.
- [91] L.A. Montoro, M. Abbate, J.M. Rosolen. *Journal of The Electrochemical Society* **147** 5 (2000) 1651-1657.
- [92] L.A. Montoro, M. Abbate, J.M. Rosolen. *Electrochemical And Solid State Letters* **3** 9 (2000) 410-412.
- [93] Y. Geronov, T. Tomov, S. Georgiev. *Journal of Applied Electrochemistry* **5** (1975) 351-358.
- [94] Y. Sakai, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, *Hyperfine Interactions* **139/140** (2002) 67–76.
- [95] C. Fierro, R. E. Carbonio, D. Scherson, E.B. Yeager. *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6579-6581.
- [96] A. Kumar, S. M. Yusuf, L. Keller. *Phys. Rev. B* **71** (2005) 054414.

- [97] P. Gütlich, A.B. Gaspar, Y.Garcia. Beilstein J. Org. Chem. **9** (2013) 342–391.
- [98] P. Gtlich, H. A. Goodwin. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [99] J. Cirera. Rev Inorg Chem **34** 3 (2014): 199–216.
- [100] A. Hauser, Adv Polym Sci (2004) 233:49–58.
- [101] J.E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. Inorganic Chemistry, 4a Ed., Harper Collins College Publishers, 1993.
- [102] M. Baskett, P.M. Lahti, A. Paduan-Filho, N.F. Oliveira, Jr. Inorg. Chem. **44** (2005) 6725–6735.
- [103] T. Akitsu, Y. Einagaa, K. Yoza. Inorganic Chemistry Journal **2** (2008) 1-10.
- [104] J.-D. Cafun, C. C. Moulin, G. Fornasieri, M.-A. Arrio, V. Briosa, A. Bleuzen, New J. Chem. **35** (2011) 2074–2080.
- [105] D.M. Pajeroski, T. Watanabe, T. Yamamoto, Y. Einaga, Physical Review B **83** (2011) 153202.

ANEXO I

Valores de parâmetros hiperfinos obtidos na análise dos espectros de Mössbauer apresentados na Figura 46.

Potencial	Estado Eletrônico	δ (mm.s ⁻¹) ± 0,05	ΔE_q (mm.s ⁻¹) ± 0,05	Γ (mm.s ⁻¹) ± 0,05	Área Espectral (%) ± 1
1,0 V	Fe ^(III) (LS)	-0,03	0,23	0,30	19
	Fe ^(III) (HS)	-0,05	0,77	0,48	49
	Fe ³⁺	0,30	0,59	0,40	32
0,55 V	Fe ^(III) (LS)	-0,10	–	0,40	52
	Fe ^(II) (LS)	-0,19	–	0,36	18
	Fe ³⁺	0,34	0,59	0,41	30
0,05 V	Fe ^(III) (LS)	-0,11	–	0,39	62
	Fe ^(II) (HS)	0,96	1,20	0,42	15
	Fe ³⁺	0,36	0,66	0,40	23

δ é o desvio isomérico relativo ao α -Fe, ΔE_q é o desdobramento quadrupolar e Γ é largura de linha a meia altura. LS refere-se a estados baixo-spin e HS a estados alto-spin.