

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

JOÃO OTÁVIO DE SOUSA MENDES

**ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DA ELETROINSERÇÃO DE
ÍONS EM HEXACIONOFERRATOS APLICADOS A
BATERIAS RECARREGÁVEIS**

Belo Horizonte
2017

UFMG/ICEx/DQ. 1230^a
D. 675^a

JOÃO OTÁVIO DE SOUSA MENDES

**ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DA ELETROINSERÇÃO DE
ÍONS EM HEXACIONOFERRATOS APLICADOS A
BATERIAS RECARREGÁVEIS**

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

Belo Horizonte
2017

M538e Mendes, João Otávio de Sousa
2017 Estudos físico-químicos da eletroinserção de íons
D em hexacionoferratos aplicados a baterias
recarregáveis [manuscrito] / João Otávio de Sousa
Mendes. 2017.
[xiv], 86 f. : il.

Orientador: Luciano Andrey Montoro.

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

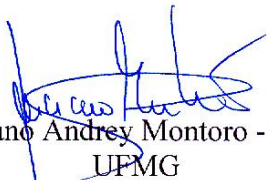
1. Físico-química - Teses 2. Baterias - Teses 3.
Eletroquímica - Teses 4. Energia - Armazenamento -
Teses I. Montoro, Luciano Andrey, Orientador II.
Título.

CDU 043

"Estudos Físico-Químicos da Eletroinserção de Íons em Hexacionoferratos Aplicados a Baterias Recarregáveis"

João Otavio de Sousa Mendes

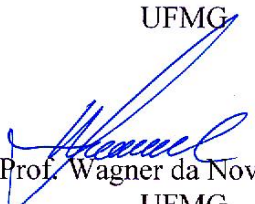
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Luciano Andrey Montoro - Orientador
UFMG



Profa. Glaura Goulart Silva
UFMG



Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 26 de julho de 2017.

Dedico este trabalho a minha mãe, que sempre enfrentou os problemas com humildade e otimismo, a minha irmã, Janaína, e a minha sobrinha, Maria Fernanda.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Luciano Montoro pela orientação, discussões, contribuições para o trabalho e para minha formação profissional;

Ao Laboratório de Cristalografia da UFMG pelas medidas de difração de raios X;

A infraestrutura do departamento de Química da UFMG pelas medidas de difração de raios X, absorção atômica e análise térmica;

Ao Centro de Microscopia da UFMG;

Ao pessoal do laboratório. Especialmente aos alunos de IC Pablo e Victor pela grande ajuda com o trabalho e ao Demétrio pelas conversas, discussões, incentivo e apoio;

A todos os amigos do Departamento de Química, principalmente ao Herculano Vieira pelo apoio durante a realização do trabalho, incentivo e amizade;

Ao Prof. Carlos Basílio pelo incentivo e apoio;

A minha mãe, a minha irmã e a minha sobrinha pelo carinho e por estarem sempre presentes;

Ao restante da minha família pelo suporte;

Ao CNPq pelo financiamento da minha bolsa de estudos para realização desse trabalho;

A todos que de alguma forma contribuíram para esse projeto;

E a Deus por todas as oportunidades que a vida tem me proporcionado.

“Nada é tão maravilhoso que não possa existir, se admitido pelas leis da Natureza”

– Michael Faraday

Resumo

Baterias de inserção iônica que operam em meio aquoso apresentam custos e riscos de operação consideravelmente menores em relação às baterias de lítio comerciais que operam com eletrólitos orgânicos de alto custo, inflamáveis e tóxicos. Por isso, tais dispositivos são ideais para aplicação em sistemas de armazenamento em larga escala. Entretanto, apenas alguns materiais de inserção apresentam desempenho adequado em meio aquoso. Dentre eles, destacam-se os hexacianoferratos (HCF's) que são uma classe de compostos com estrutura análoga ao Azul da Prússia e que suportam a inserção de diversos cátions em meio aquoso com alta reversibilidade e bom desempenho energético. Neste trabalho, um CuHCF e um VOHCF são sintetizados e submetidos à caracterização química, estrutural, morfológica e eletroquímica. Propriedades termodinâmicas e cinéticas do CuHCF são avaliadas frente a inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} e H_3O^+ . O material apresenta boa reversibilidade para inserção dos diversos cátions e capacidades específicas de descarga que variam entre 47 e 55 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0,5C (30 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$), sendo que o K^+ apresenta o melhor desempenho. A retenção de capacidade em taxas altas melhora consideravelmente em eletrólito fortemente ácido, passando de 17% (Na^+ , $\text{pH} = 2$) para 57% (Na^+ em H_2SO_4 6 M) a 60C (3,6 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$). Notavelmente, tanto o CuHCF como o VOHCF são capazes de operar reversivelmente na inserção/desinserção de prótons na estrutura (íons hidrônio). A 0,5C o CuHCF apresenta capacidade de 57 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ em H_2SO_4 3 M e retém 53% dessa capacidade a 120C (7,2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$). Já o VOHCF apresenta capacidade de 40 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ mesmo em uma taxa extremamente alta de 160C (14,4 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$). Retenções tão altas são alcançadas devido ao transporte rápido de prótons no material via ligações de hidrogênio. Adicionalmente, os coeficientes de difusão de cada um dos cátions foram determinados e podem ajudar a compreender o desempenho do CuHCF nos diferentes eletrólitos. O estudo das propriedades físico-químicas dos HCF's em eletrólitos aquosos de diferentes cátions é um importante passo para compreender o mecanismo de inserção iônica nesses sistemas, visando o desenvolvimento de baterias mais eficientes e baratas.

Palavras-chave: alternativas ao lítio, bateria rápida, difusão iônica, cinética de inserção, mecanismo de Grotthus.

Physicochemical Studies Of Electroinsertion Of Ions In Hexacyanoferrates Applied To Rechargeable Batteries

Abstract

Aqueous Batteries based on insertion electrodes are remarkable energy devices with lower costs and safer than the current commercial Li-ion batteries, which are based on high cost, flammable and toxic organic electrolytes. Such devices are ideal for grid storage applications. However, only a handful of aqueous insertion materials can meet the existing energy demand. Among them hexacyanoferrates (HCF's) stand out. They are Prussian Blue analog compounds which can withstand ion insertion of a range of cations in aqueous solution with high reversibility and good energy performance. Herein, a CuHCF and a VOHCF are synthesized and submitted to chemical, structural, morphological and electrochemical characterizations. Thermodynamic and kinetic properties of CuHCF were evaluated during insertion of Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} and H_3O^+ . This material shows good reversibility for all applied cations with specific discharge capacities between 47 and 55 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.5C (30 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$), where the best energy results were delivered by using K^+ ions. The capacity retention at high rates are considerably improved in concentrated acid electrolytes, going from 17% (Na^+ at pH = 2) to 57% (Na^+ in H_2SO_4 6 M) at 60C (3,6 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$). Notably, both CuHCF and VOHCF can operate reversibly by proton (hydronium ions) insertion/deinsertion. At 0.5C CuHCF shows a capacity of 57 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ with 53% retention at 120C (7.2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$). While VOHCF shows a capacity of 40 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ even in an extremely high rate of 160C (14.4 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$). Such high retentions are achieved due to the fast proton transport in the material via hydrogen bonds. Additionally, diffusion coefficients were determined for each of the applied cations and can help understanding CuHCF performance in the various electrolytes. Studying the physicochemical properties of HCF's in aqueous electrolytes with different cations is a key step to understand ion insertion mechanism in these materials towards the development of more efficient and cheaper batteries.

Key-words: lithium alternatives, fast battery, ionic diffusion, insertion kinetics, Grotthuss mechanism.

Lista de Figuras

Figura 1 Capacidades gravimétricas e volumétricas do anodo metálico, abundância relativa na crosta terrestre ¹³ e custo de diversos íons usados em baterias de inserção.....	2
Figura 2 Gráfico de Ragone com diversos dispositivos de armazenamento de energia comerciais.....	4
Figura 3 Esquema de uma célula eletroquímica de inserção de íons Li^+ típica com anodo de grafite e cátodo de LiCoO_2 e semireações anódicas e catódicas.	5
Figura 4 Estruturas cristalinas dos compostos LiFePO_4 , LiCoO_2 e LiMn_2O_4 destacando, respectivamente, os canais de difusão de 1D, 2D e 3D do Li^+ (esferas verdes).....	6
Figura 5 Ilustração da variação de potencial do anodo e do cátodo durante a carga e descarga de uma bateria de inserção com anodo de grafite (C_6) e cátodo de LiCoO_2	7
Figura 6 Diagrama de níveis de energia para eletrodos e eletrólito de uma célula eletroquímica típica.	8
Figura 7 Diagrama ilustrativo da estrutura de bandas em sulfetos e óxidos de cobalto.....	8
Figura 8 Diagrama de Pourbaix mostrando a região de estabilidade eletroquímica da água. ...	9
Figura 9 Diagrama de energia de uma célula eletroquímica com eletrólito aquoso destacando a estabilização extra do eletrólito devido a formação da camada SEI.....	10
Figura 10 Diagrama de Pourbaix mostrando a região de estabilidade eletroquímica da água e potenciais de inserção dos íons Na^+ , Al^{3+} e Mg^{2+} para diversos materiais em meio aquoso...	12
Figura 11 Ilustração da célula unitária dos hexacianometalatos com destaque para os sítios A, R e P.	14
Figura 12 Célula unitária do Azul da Prússia com destaque para as vacâncias de grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	15
Figura 13 Representação esquemática da eletroinserção de K^+ (esferas amarelas) em uma célula unitária de Azul da Prússia. Os potenciais indicados são apresentados vs SHE.....	17
Figura 14 Gráfico da correlação entre E^0 de inserção de K^+ no hexacianoferrato e a razão z/r do íon metálico coordenado ao nitrogênio (sítio P).	17

Figura 15 Ilustração de um voltamograma genérico mostrando: a variação da corrente (I) com o potencial aplicado, reações anódicas e catódicas, potenciais do pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) e variação do potencial com o tempo.	21
Figura 16 Esquema ilustrativo de um experimento de ciclagem galvanostática com limitação de potencial (GCPL). A parte superior mostra a variação de potencial com o tempo para materiais de inserção típicos e a parte inferior a corrente aplicada ao eletrodo de trabalho em várias taxas.	22
Figura 17 Esquema ilustrativo da corrente aplicada e resposta de potencial na técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT), ΔE_T é a variação de potencial durante a transição, para aplicação de uma corrente I_0 e ΔE_S é a mudança de potencial durante o período de relaxação, em que não há aplicação de corrente.	24
Figura 18 Ilustração da onda de potencial senoidal utilizada na técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciostática (PEIS). O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia em torno de “E” no tempo (t) de acordo com a amplitude (V_a) e frequência (f) da onda.	24
Figura 19 a) Diagrama do circuito equivalente de Randles para eletrodos onde ocorre transferência de carga e difusão iônica e b) equações mostrando a dependência da impedância (Z) com a frequência angular (ω) da onda de potencial para cada elemento do circuito, onde $i = -1$	25
Figura 20 Diagrama de Nyquist para um material de inserção modelado pelo circuito de Randles. Neste tipo de diagrama a impedância imaginária ($\text{Im}(Z)$) é plotada em função da real ($\text{Re}(Z)$).	26
Figura 21 a) Diagrama de Nyquist típico de um material comercial de inserção destacando os processos físicos observados em diferentes faixas de frequência e b) esquema desses processos em uma partícula do material durante a inserção iônica.	27
Figura 22 Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas. WE é o eletrodo de trabalho, CE o contra eletrodo, ER o eletrodo de referência, I a corrente e E_{WE} o potencial aplicado ao WE.	30

Figura 23 Difratoograma de raios X obtido para amostra de CuHCF e padrão calculado para o KCuHCF obtido por Ojwang, Grins et al. ⁵⁹ , os pontos indicam possíveis picos não indexados na fase Fm3m.	33
Figura 24 Imagens representativas obtidas de uma amostra de CuHCF por TEM em diferentes magnificações mostrando a) o aglomerado de partículas e b) destacando partículas individuais sobrepostas.	34
Figura 25 Resultados de caracterização da amostra de CuHCF, sendo a) espectro vibracional obtido na região do infravermelho e b) análise termogravimétrica.....	35
Figura 26 Difratoograma de raios X obtido para amostra de VOHCF e padrão calculado para o Azul da Prússia ⁴³ . Os picos foram indexados no grupo de espaço Fm3m.....	36
Figura 27 Imagens representativas de uma amostra de VOHCF obtidas por TEM em diferentes magnificações mostrando a) o aglomerado de partículas e b) destacando partículas individuais sobrepostas.	37
Figura 28 Resultados de caracterização da amostra de VOHCF, sendo a) espectro vibracional obtido na região do infravermelho, b) análise termogravimétrica e c) espectro de fluorescência de raios X por dispersão de energia.	38
Figura 29 Espectro de perda de energia dos elétrons (ELLS) nas bordas de absorção L ₂₃ do V e borda K do O, adquirido para a amostra VOHCF.....	39
Figura 30 Voltametrias cíclicas registradas na inserção de a) Na ⁺ , b) Mg ²⁺ , c) Li ⁺ , d) Al ³⁺ e e) K ⁺ , entre 0 e 1,1 V de potencial a 0,5 mV·s ⁻¹ para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions. Os gráficos mostram o primeiro ciclo registrado.....	40
Figura 31 Curvas de carga e descarga em várias taxas obtidas na inserção de Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ e Al ³⁺ para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.....	42
Figura 32 Comparação da capacidade específica em várias taxas de carga e descarga na inserção de Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ e Al ³⁺ para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.....	44
Figura 33 Retenções de capacidade médias em várias taxas de descarga na inserção de Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ e Al ³⁺ para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.....	45

Figura 34 Curvas de capacidade diferencial calculadas para o primeiro ciclo completo de carga e descarga na inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.....	46
Figura 35 Potencial termodinâmico e curvas GITT obtidas na inserção de Al^{3+} , Li^+ , K^+ , Na^+ e Mg^{2+} para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.	47
Figura 36 Curva de potencial termodinâmico em função de “x” para inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.	48
Figura 37 Coeficientes de difusão química calculados para a inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.	50
Figura 38 Fatores termodinâmicos de intensificação calculados para inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.....	52
Figura 39 Coeficiente de autodifusão calculados para inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.	54
Figura 40 Comparação do coeficiente de autodifusão e raio de Stokes para Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+}	55
Figura 41 a) Circuito de Randles modificado e b) equações mostrando a dependência da impedância (Z) com a frequência angular (ω) da onda de potencial para cada elemento do circuito, onde $\alpha\pi 2$ é a fase do elemento, τ é uma constante de tempo e $i = -1$	57
Figura 42 Diagramas de Nyquist para inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions, onde os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas cheias aos ajustes das curvas ao circuito de Randles modificado..	57
Figura 43 Dependência de a) R e b) R_{ct} com o potencial na inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.....	59
Figura 44 Curvas de carga e descarga para um eletrodo de CuHCF em soluções de Na_2SO_4 1 M e H_2SO_4 de 1 a 6 M. As curvas correspondem ao primeiro ciclo completo de carga e descarga a 0,7C.	61
Figura 45 Curvas de capacidade diferencial calculadas para o primeiro ciclo completo de carga e descarga a 0,7C para um eletrodo de CuHCF em soluções de Na_2SO_4 1 M e H_2SO_4 de 1 a 6 M.	62

Figura 46 Comparação da capacidade específica em várias taxas de carga e descarga obtidas para um eletrodo de CuHCF em soluções de Na ₂ SO ₄ 1 M e H ₂ SO ₄ de 1 a 6 M.	63
Figura 47 Retenções de capacidade médias em várias taxas de descarga para um eletrodo de CuHCF em soluções de Na ₂ SO ₄ 1 M e H ₂ SO ₄ de 1 a 6 M.	64
Figura 48 Curvas de carga e descarga a para um eletrodo de CuHCF em solução de H ₂ SO ₄ 1 a 4 M. As curvas correspondem ao primeiro ciclo completo de carga e descarga a 0,5C.....	65
Figura 49 Curvas de capacidade diferencial calculadas para o primeiro ciclo completo de carga e descarga a 0,5C de um eletrodo de CuHCF em soluções de H ₂ SO ₄ a) 1 a 3 M e b) 4 M.	66
Figura 50 a) Retenções de capacidade médias em várias taxas de descarga para um eletrodo de CuHCF em H ₂ SO ₄ 1 a 3 M e b) 4 M.....	67
Figura 51 Voltamogramas adquiridos para um eletrodo de CuHCF em H ₂ SO ₄ 1 M com velocidade de varredura variando entre 0,4x10 ⁻³ e 1x10 ⁻³ V·s ⁻¹	68
Figura 52 a) Linearização da curva dos valores de corrente no pico de potencial principal vs velocidade de varredura e b) valores de b obtidos pela derivada da curva em (a) para um eletrodo de CuHCF em H ₂ SO ₄ 1 M com velocidade de varredura variando entre 0,02x10 ⁻³ a 80x10 ⁻³ V·s ⁻¹	69
Figura 53 Regressão linear da porção onde a corrente do pico principal dependente da raiz da velocidade de varredura (2x10 ⁻³ a 80x10 ⁻³ V·s ⁻¹) para um eletrodo de CuHCF em H ₂ SO ₄ 1 M.	70
Figura 54 a) Curvas de carga e descarga e b) variação da capacidade e eficiência coulômbica para um eletrodo de VOHCF em solução 5 M de H ₂ SO ₄ em taxa C decrescente.....	71
Figura 55 Retenções de capacidade médias em várias taxas de descarga para um eletrodo de VOHCF.....	72
Figura 56 a) Curvas de carga e descarga e b) variação da capacidade e eficiência coulômbica para um eletrodo de VOHCF em solução 5 M de H ₂ SO ₄ em taxa C crescente.....	73
Figura 57 a) Curvas de capacidade diferencial calculadas para taxas C crescentes e b) destaque para os quatro primeiros ciclos a 0,5C obtidas para um eletrodo de VOHCF em solução 6 M de H ₂ SO ₄	74

Figura 58 a) Curvas de capacidade diferencial calculadas para taxas C decrescentes b) destaque para os quatro últimos ciclos a 1C obtidas para um eletrodo de VOHCF em solução 5 M de H₂SO₄. 75

Abreviações e Símbolos

E^0	Potencial padrão do eletrodo
V_{ca}	Voltagem de circuito aberto
μ	Potencial químico
E_g	Energia do gap
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
F	Constante de Faraday
I	Corrente elétrica
SEI	<i>Solid Electrolyte Interface</i>
DRX	Difração de raios X
HCF	Hexacianoferrato
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
z	Carga do íon
VC	Voltametria cíclica
GCPL	Ciclagem galvanostática com limitação de potencial
GITT	Técnica de titulação galvanostática intermitente
PEIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica potenciostática
WE	Eletrodo de trabalho
CE	Contra eletrodo
ER	Eletrodo de referência
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
ELLS	Espectroscopia de perda de energia de elétrons
DRIFT	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform</i>
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
IV	Espectroscopia da região do infravermelho
D	Coeficiente de autodifusão
\tilde{D}	Coeficiente de difusão química
ϕ	Fator termodinâmico de intensificação
E_a	Energia de ativação
Z	Impedância
R_{ct}	Resistência a transferência de carga
CPE	Elemento de fase constante
M_a	Elemento de difusão restrita modificado

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Motivação.....	1
1.2	Baterias recarregáveis.....	3
1.3	Baterias de inserção iônica.....	4
1.3.1	Baterias de Íon Lítio	4
1.3.2	Potencial de eletrodo, potencial de célula e janela do eletrólito	6
1.3.3	Eletrólito aquoso	9
1.3.4	Alternativas ao Lítio.....	11
1.4	Hexacianometalatos.....	13
1.4.1	Estrutura.....	13
1.4.2	Eletroquímica	16
1.4.3	Hexacianometalatos aplicados a baterias recarregáveis	18
2	Objetivos do trabalho.....	20
3	Principais Técnicas Experimentais Utilizadas.....	21
3.1	Voltametria Cíclica	21
3.2	Ciclagem galvanostática com limitação de potencial	22
3.3	Técnica de titulação galvanostática intermitente.....	23
3.4	Espectroscopia de impedância.....	24
4	Métodos	28
4.1	Sínteses	28
4.2	Estrutura, morfologia e composição	29
4.3	Caracterização Eletroquímica.....	29
4.3.1	Preparação dos eletrodos	29
4.3.2	Célula Eletroquímica	30
4.3.3	Medidas Eletroquímicas.....	31
5	Resultados e Discussão	32
5.1	Caracterização físico-química.....	32
5.1.1	CuHCF	32
5.1.2	VOHCF	36
5.2	Comportamento eletroquímico do CuHCF frente a inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+}	39

5.2.1	Potenciais de inserção por voltametria cíclica	39
5.2.2	Avaliação do desempenho energético, retenção de capacidade e potenciais de inserção por ciclagem galvanostática com limitação de potencial	42
5.2.3	Cinética de inserção iônica.....	46
5.2.4	Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica potencioestática	56
5.3	Comportamento eletroquímico do CuHCF em meio fortemente ácido	60
5.3.1	Avaliação do desempenho energético do CuHCF em Na ₂ SO ₄ e H ₂ SO ₄	61
5.3.2	Avaliação do desempenho energético do CuHCF em H ₂ SO ₄ puro	65
5.3.3	Cinética de inserção em ácido puro	67
5.4	Comportamento eletroquímico do VOHCF.....	70
5.4.1	Desempenho energético do VOHCF em H ₂ SO ₄	71
5.4.2	Estudo dos potenciais de inserção do VOHCF em H ₂ SO ₄	74
6	Conclusões.....	76
7	Referências.....	77
Anexo I - Comparação dos espectros de espectroscopia vibracional na região do infravermelho do CuHCF(II), CuHCF(III) e VOHCF.....		86

1 Introdução

1.1 Motivação

A matriz energética mundial é constituída principalmente por combustíveis fósseis provenientes de fontes não renováveis, poluentes e responsáveis pela liberação de gases causadores do efeito estufa. A preocupação com o esgotamento das reservas desses combustíveis, aliada a crescente preocupação com as consequências indesejáveis de sua queima para o ambiente, tem levado a uma mudança nas políticas energéticas mundiais. Tais políticas priorizam a crescente integração de fontes renováveis e não poluentes a matriz energética de vários países, substituindo de forma gradual os combustíveis fósseis. No Brasil, por exemplo, a geração de energia eólica cresceu 52% em 2016 em relação a 2015 e corresponde a 7,1% de toda energia elétrica gerada no país.¹ Além disso, é esperado que até 2024 700mil consumidores residenciais e comerciais tenham painéis solares instalados e até 2050 13% do abastecimento das residências brasileiras seja proveniente de energia solar.²

Contudo, fontes de energia renováveis como a solar e eólica são intermitentes e necessitam ser integradas a sistemas de armazenamento de energia. Dentre as tecnologias de armazenamento atualmente disponíveis destacam-se as baterias recarregáveis de inserção iônica, como as baterias de íon de lítio que se tornaram populares em dispositivos móveis devido a sua alta densidade de energia.^{3, 4} Entretanto, dispositivos baseados em lítio fazem uso de eletrólitos orgânicos tóxicos e inflamáveis, o que faz com que a segurança desses dispositivos seja prejudicada. Além disso, a baixa abundância de lítio na crosta terrestre contribui para o alto custo de tais baterias. Por isso, grande esforço tem sido concentrado no desenvolvimento de baterias recarregáveis que fazem uso de eletrólitos aquosos de sais de metais mais abundantes e baratos, como sódio, potássio, magnésio, cálcio ou alumínio.^{5, 6, 7, 8, 9, 10, 11} O uso destes cátions em eletrólito aquoso é ideal para aplicação em larga escala, onde segurança e custo dos dispositivos é de suma importância.¹² Cátions polivalentes podem contribuir ainda com o desenvolvimento de dispositivos com maiores capacidades volumétricas.¹¹ A **Figura 1** mostra um comparativo das propriedades dos metais citados em relação ao lítio.

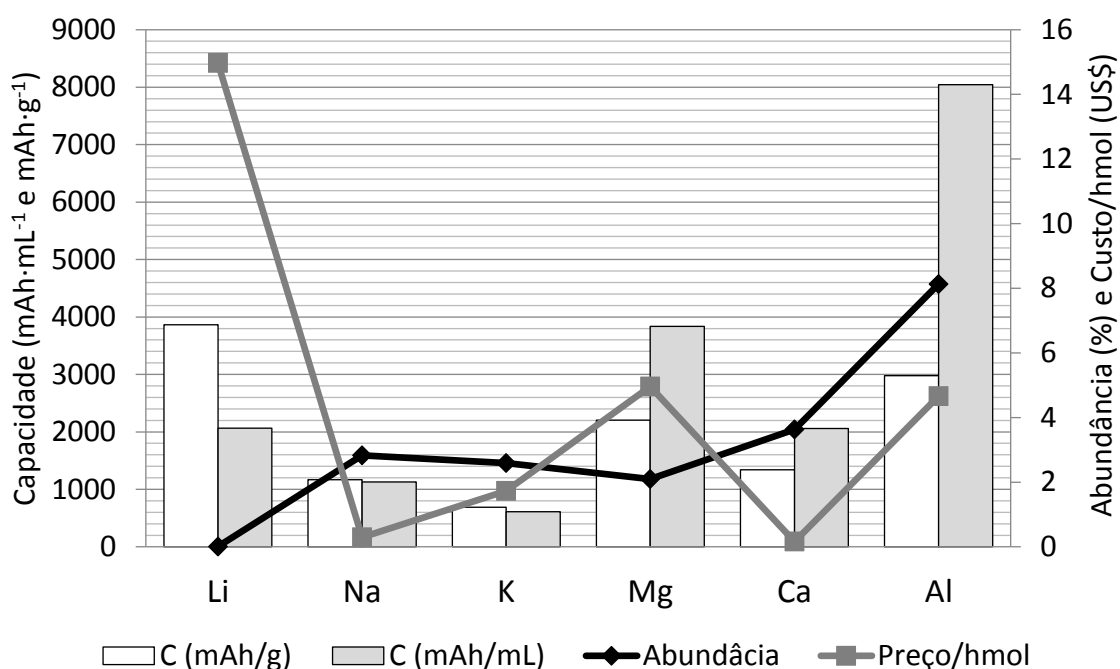


Figura 1 Capacidades gravimétricas* e volumétricas† do anodo metálico, abundância relativa na crosta terrestre¹³ e custo‡ de diversos íons usados em baterias de inserção.

Os hexacianometalatos constituem uma classe de materiais que têm chamado a atenção para aplicação em eletrodos de baterias recarregáveis de inserção iônica em meio aquoso. Estes materiais, análogos ao Azul da Prússia, possuem rede de coordenação 3D que suporta a inserção de diversos cátions de forma altamente reversível e com bom desempenho energético.^{5, 6, 14} Apesar da aplicação destes materiais em baterias ser conhecida desde a década de 80,^{15, 16} questões fundamentais sobre os cátions inseridos na rede dos materiais durante a operação da bateria permanecem abertas. Tais questões dizem respeito ao estado de solvatação desses cátions, como sua carga e raio influenciam a inserção e qual o fator energético limitante no processo de inserção iônica: a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito ou o transporte iônico no interior da estrutura. Este comportamento físico-químico dos íons é de extrema importância no mecanismo de carga e descarga do material e têm sido alvo de diversos estudos recentes.^{8, 17, 18}

* Calculado por: $C \left(\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) = \frac{M \cdot z}{3,6 \cdot F}$ onde M é a massa molar do metal, z é a carga de íon metálico e F é a constante de Faraday.

† $C \left(\frac{\text{mAh}}{\text{mL}} \right) = C \left(\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) \times \rho$, onde ρ é a densidade do metal.

‡ Custo (US\$), obtido de diversas fontes, do commodity mais comum calculado para cada 100 mols (h mol) de cátion.

1.2 Baterias recarregáveis

Baterias são dispositivos capazes de gerar corrente elétrica a partir de reações químicas. As baterias são compostas, basicamente, por um eletrodo positivo (cátodo) e um eletrodo negativo (ânodo) em contato com um eletrólito condutor iônico. Para que uma bateria seja recarregável as reações químicas sofridas em ambos os eletrodos devem ocorrer de forma reversível. Exemplos clássicos de baterias recarregáveis são a chumbo ácido, Ni-Cd, Ni-MH e mais recentemente as baterias de íon lítio, populares em dispositivos moveis como celulares, notebooks e tablets devido a sua alta densidade de energia.³

A densidade de energia de um dispositivo de armazenamento está relacionada à quanta carga tal dispositivo pode armazenar por unidade de massa ($\text{Wh}\cdot\text{Kg}^{-1}$) ou volume do dispositivo ($\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$).¹⁹ Dispositivos com alta densidade de energia possuem alta tensão de operação e devem ser idealmente constituídos por materiais ativos de alta capacidade específica ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Isso requer componentes de baixa massa molecular, como o lítio, ou capazes de liberar mais de um elétron na reação eletroquímica de carga ou descarga.²⁰ Reações envolvendo o íon Al^{3+} , por exemplo, liberam até 3 mols de elétrons por mol de material ativo. Baterias com essa característica possuem aplicação em dispositivos que requerem longo tempo de operação da bateria, como dispositivos portáteis.

Outra característica importante de um dispositivo de armazenamento de energia é sua densidade de potência. A densidade de potência está relacionada à corrente, ou taxa ($\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ou taxa C: taxa de corrente em que um eletrodo é descarregado ou carregado completamente em 1h) que tal dispositivo é capaz de desenvolver por unidade de massa ($\text{W}\cdot\text{Kg}^{-1}$) ou volume ($\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$) de dispositivo.²⁰ Dispositivos com alta densidade de potência devem sofrer reações rápidas em seus eletrodos, envolvendo uma grande quantidade de carga em um curto espaço de tempo. Baterias com alta densidade de potência possuem aplicação em dispositivos que requerem alta potência como ferramentas e veículos elétricos. A **Figura 2**,²¹ conhecida como gráfico de Ragone, mostra comparativamente o intervalo de densidade de potência e energia para os principais tipos de baterias disponíveis no mercado.

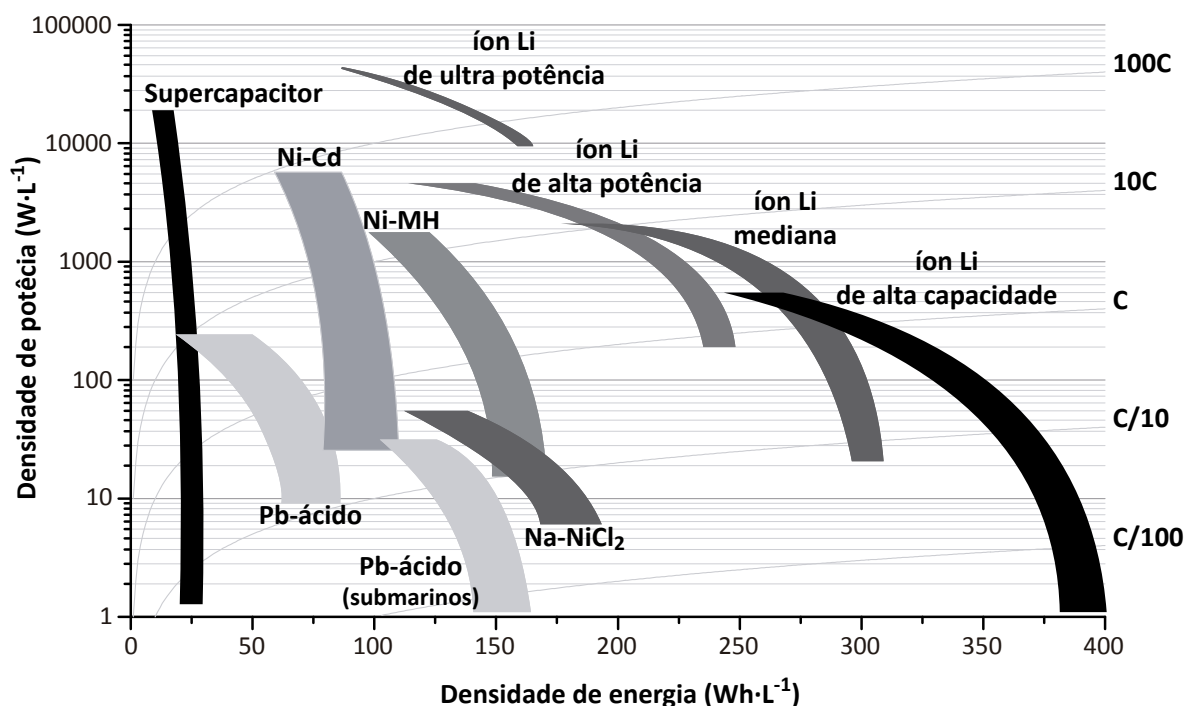


Figura 2 Gráfico de Ragone com diversos dispositivos de armazenamento de energia comerciais.

Contudo, densidade de potência e energia não são os únicos fatores considerados no desenvolvimento de baterias. Em sistemas de armazenamento em larga escala (*grid storage*), por exemplo, segurança, custo, eficiência e tempo de vida dos dispositivos são de suma importância.²² O fato dos dispositivos serem constituídos por materiais não tóxicos e de alta abundância na crosta terrestre também deve ser considerado.

1.3 Baterias de inserção iônica

1.3.1 Baterias de Íon lítio

Baterias como as de íon de lítio são um exemplo de bateria de inserção iônica. Esses dispositivos são, geralmente, compostos por eletrodos sólidos imersos em um eletrólito líquido.²³ Nesse tipo de bateria, reações de eletroinserção em alto e baixo potencial ocorrem no cátodo e anodo, respectivamente. Durante a descarga íons Li^+ são retirados do anodo, conduzidos através do eletrólito e inseridos do cátodo; isso faz com que uma corrente elétrica seja gerada no circuito externo a célula, realizando trabalho. No processo de carga o inverso acontece, com os íons Li^+ sendo conduzidos do cátodo para o anodo.

Um esquema simplificado de célula eletroquímica de inserção típica com cátodo de LiCoO_2 e anodo de grafite é mostrado na **Figura 3**. Nesta figura também são mostradas as semireações anódica e catódica da célula.

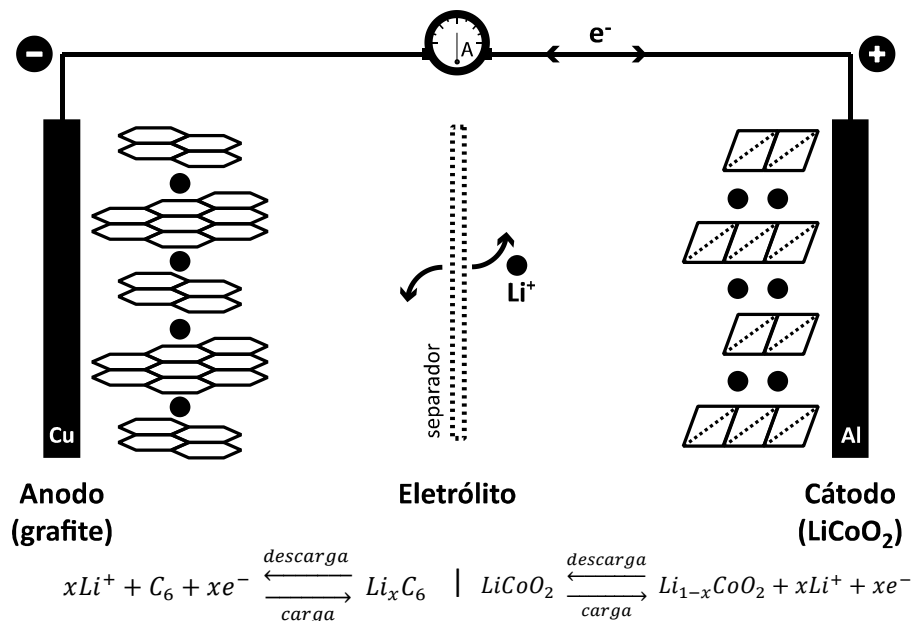


Figura 3 Esquema de uma célula eletroquímica de inserção de íons Li^+ típica com anodo de grafite e cátodo de LiCoO_2 e semireações anódicas e catódicas.

Além do LiCoO_2 , os materiais catódicos mais comuns são constituídos de outros óxidos de metais de transição como o LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, poliânions como o LiFePO_4 e materiais formados por soluções sólidas ou fases substituídas destes compostos.²⁴ Já os materiais anódicos são geralmente constituídos por grafite ou carbonos grafitizáveis.²⁵ Eletrólitos não aquosos são necessários para suportar a alta tensão de célula desses dispositivos, que fica em torno de 4 V. Estes eletrólitos são constituídos de um sal de lítio, os mais comuns são LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 e LiBF_4 , e um solvente orgânico de alta estabilidade eletroquímica como o carbonato de dimetileno ou o carbonato de etileno.²⁶

Baterias de inserção iônica são bastante versáteis quanto ao seu design. Os diversos materiais que podem compor o cátodo e anodo destes dispositivos, devem suportar a inserção reversível de cátions metálicos em sítios cristalográficos específicos. A estrutura destes materiais também deve permitir o transporte dos cátions inseridos em pelo menos uma direção cristalográfica. A rede cristalina do material pode ser classificada em 1D, 2D e 3D

dependendo que quantos graus de liberdade o íon inserido possui para se mover; isto é, se o transporte iônico ocorre em apenas uma direção cristalográfica, a rede é 1D, para duas direções, 2D, e para três, 3D.²⁷ A **Figura 4** ilustra os diferentes tipos de rede para três materiais amplamente aplicados em baterias de íon de lítio. Diferentes tipos de rede resultam em diferentes cinéticas de transporte, sendo o transporte iônico em redes 3D geralmente mais eficiente que em redes 1 ou 2D.²⁸

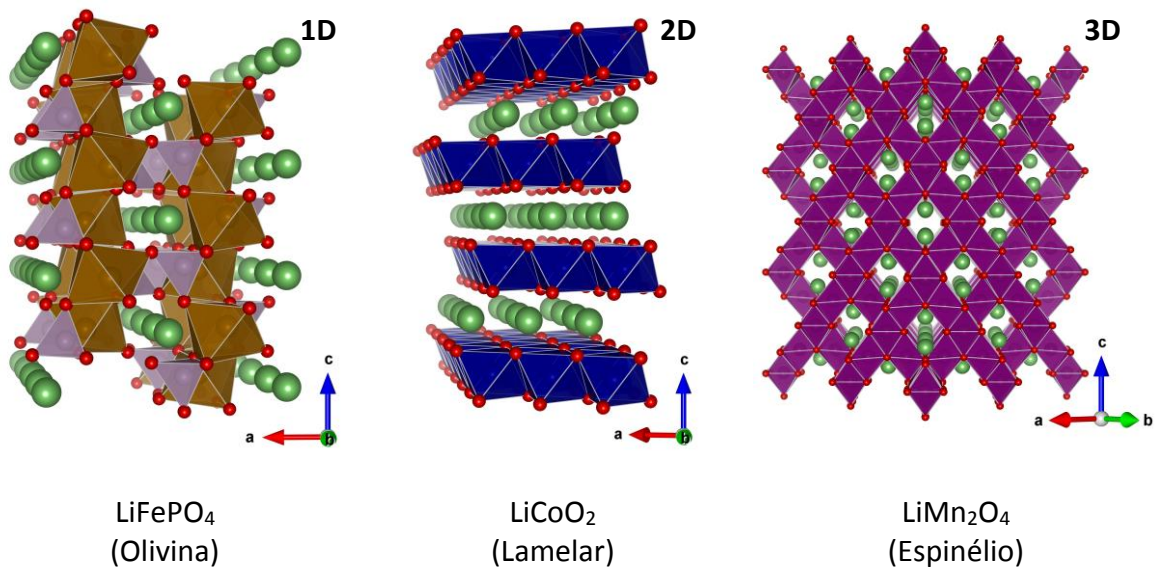


Figura 4 Estruturas cristalinas dos compostos LiFePO4, LiCoO2 e LiMn2O4 destacando, respectivamente, os canais de difusão de 1D, 2D e 3D do Li^+ (esferas verdes).

1.3.2 Potencial de eletrodo, potencial de célula e janela do eletrólito

O potencial de operação de uma bateria é dependente do potencial das semireações catódicas e anódicas de acordo com a equação: $E_{célula} = E_{cátodo} - E_{anodo}$. Em baterias de inserção iônica estas semireações consistem da inserção/desinserção de íons em uma matriz. O potencial de inserção das semireações, entretanto, não possui um valor fixo e varia em torno de uma média conforme a bateria é carregada ou descarregada. Esta variação é consequência da mudança de estado eletrônico dos materiais catódicos e anódicos. Durante a operação da bateria ocorre aumento ou diminuição da concentração de íons na rede dos materiais, o que afeta a posição do nível de Fermi na estrutura de bandas do cátodo e do anodo. Em geral, o potencial de inserção das reações catódicas e anódicas cai conforme a concentração de íons

da rede aumenta. Isso significa que uma bateria de inserção perde potencial ao descarregar, como ilustrado na **Figura 5**²⁹ para uma bateria de LiCoO₂ com anodo de grafite.

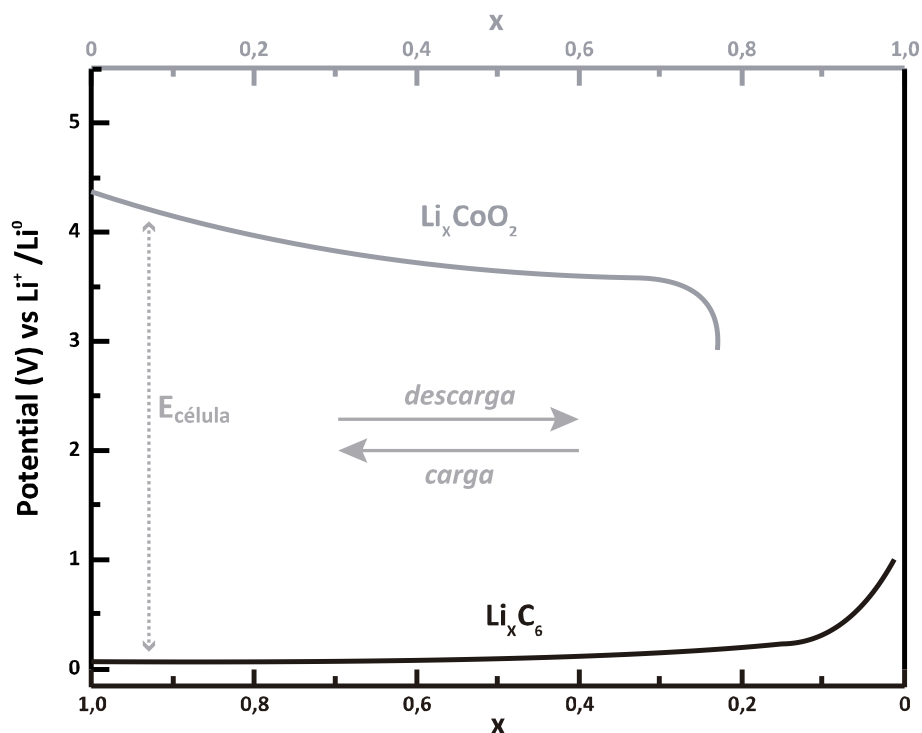


Figura 5 Ilustração da variação de potencial do anodo e do cátodo durante a carga e descarga de uma bateria de inserção com anodo de grafite (C₆) e cátodo de LiCoO₂.

O potencial dos eletrodos é equivalente ao potencial químico dos íons inseridos na rede no material, assim a voltagem de circuito aberto (V_{ca}) de uma célula eletroquímica é dado por:

$$V_{ca} = (\mu_A - \mu_C) / zF$$

Nesta equação μ_C e μ_A indicam o potencial químico dos íons no cátodo e no anodo respectivamente, z é a carga do íon inserido e F a constante de Faraday. Para que uma bateria seja funcional μ_C e μ_A devem estar dentro da janela de estabilidade de um eletrólito (E_g). Esta janela é limitada pela posição dos orbitais HOMO e LUMO de um eletrólito líquido, como mostrado na **Figura 6**. O eletrólito será reduzido devido a transferência de elétrons do anodo para o eletrólito, sempre o que o μ_A estiver acima do orbital LUMO desse eletrólito. Da mesma forma, o eletrólito será oxidado pelo material catódico caso μ_C esteja abaixo do HOMO do eletrólito.³

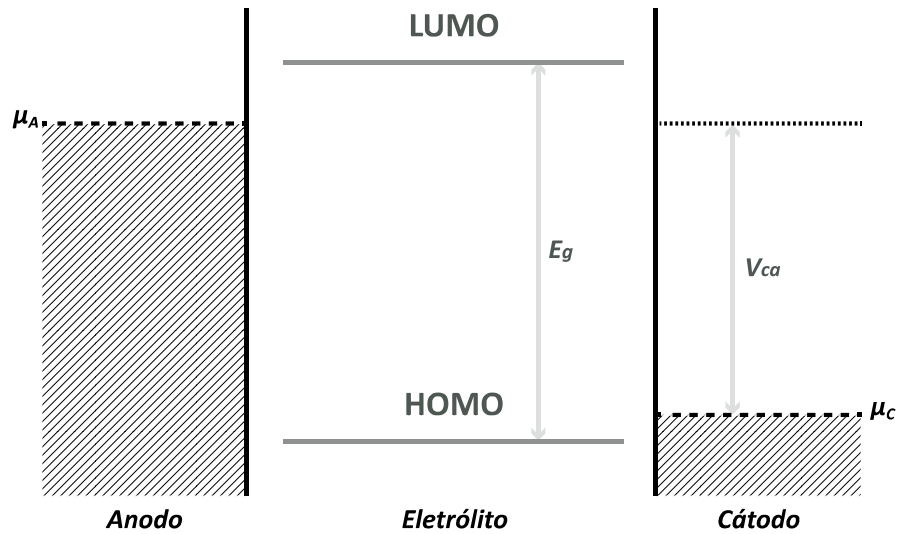


Figura 6 Diagrama de níveis de energia para eletrodos e eletrólito de uma célula eletroquímica típica.

Em sulfetos metálicos, por exemplo, a posição da banda $M^{n+}:3d$ do metal e da banda $S^{2-}:3p$ do enxofre limitam a tensão de célula a $\sim 2,5$ V versus anodo de lítio metálico. Estes materiais, assim como o $LiCoO_2$, apresentam estrutura lamelar e íons Li^+ podem ser inseridos em sítios localizados entre as camadas de sulfeto levando a redução do metal M^{n+} . Contudo, a banda $M^{n+}:3d$ dos sulfetos metálicos, localizada $\sim 2,5$ eV abaixo do μ_A do anodo de lítio metálico, está sobreposta a banda $S^{2-}:3p$. Isso pode resultar na introdução de elétrons ou criação de buracos na banda $S^{2-}:3p$ dos sulfetos durante a operação da bateria, levando a formação de espécies moleculares, como S_2^{2-} , e impedindo o acesso a pares redox mais altos do metal M^{n+} . Tensões de célula mais altas são alcançadas utilizando óxidos metálicos, já que a banda $O^{2-}:2p$ está ~ 4 eV abaixo do μ_A do anodo de lítio metálico o que permite, por exemplo, a estabilização da espécie Co^{3+} no $LiCoO_2$. A **Figura 7** ilustra esta situação para óxidos e sulfetos de cobalto.²⁴

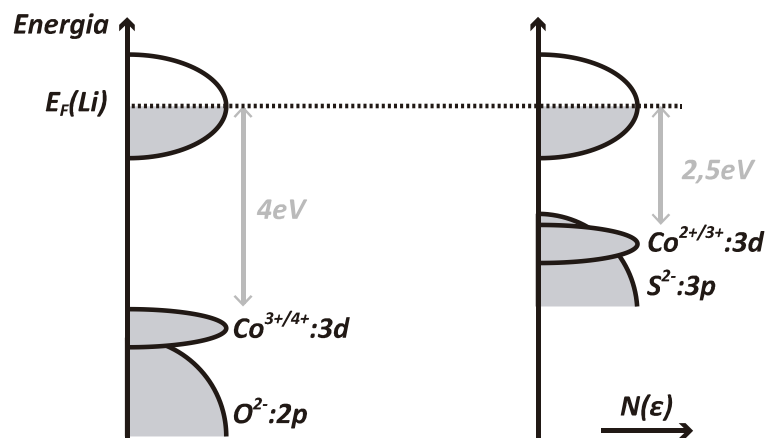
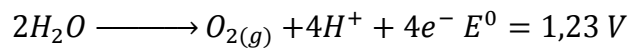
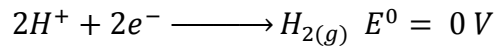


Figura 7 Diagrama ilustrativo da estrutura de bandas em sulfetos e óxidos de cobalto.

1.3.3 Eletrólito aquoso

A janela de estabilidade eletroquímica da água é limitada pela formação de gás H_2 , em baixo potencial, e O_2 , em alto potencial. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) a água decompõe em $H_{2(g)}$ a 0 V vs eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), nas mesmas condições a formação de $O_{2(g)}$ ocorre em 1,23 V. As reações de decomposição são mostradas abaixo.



Os potenciais de formação dos gases variam com a concentração de íons H^+ em solução de acordo com a equação de Nernst $\left(E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)\right)$. Isso significa que a tensão em que a água se decompõe com desprendimento de $H_{2(g)}$ ou $O_{2(g)}$ é dependente do pH da solução, como mostrado na **Figura 8**. Gráficos como os desta figura são conhecidos como diagramas de Pourbaix. Em condições normais, o potencial de operação de uma célula aquosa estaria, portanto, limitado a 1,23 V.

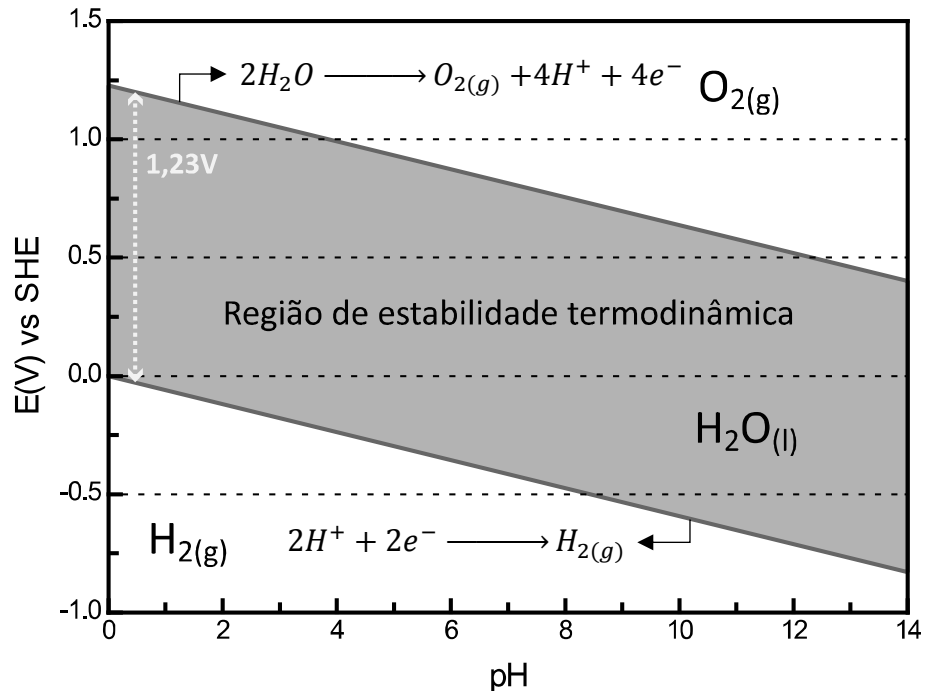


Figura 8 Diagrama de Pourbaix mostrando a região de estabilidade eletroquímica da água.

A **Figura 9** mostra o diagrama de energia para o eletrólito aquoso. A separação entre os orbitais HOMO e LUMO da água, $E_g = 1,23$ eV, corresponde à janela de estabilidade termodinâmica do eletrólito. Caso o potencial químico dos íons no anodo, μ_A , esteja acima do LUMO da água, ocorrerá redução do eletrólito e formação de gás hidrogênio. A oxidação da água ocorre caso o potencial químico dos íons no cátodo, μ_C , esteja abaixo do HOMO, formando gás oxigênio. Algumas vezes a formação de uma camada de passivação, chamada geralmente de SEI (*Solid Electrolyte Interface*), sobre os eletrodos aumenta a janela de estabilidade do solvente.²⁹ Pesquisas recentes demonstraram células aquosas de inserção que operam em potenciais significativamente maiores que a janela de estabilidade termodinâmica da água. Usando uma abordagem chamada de “água-em-sal”, onde um sal hidratado é usado para conseguir concentrações muito altas de sal no eletrólito (20 mol/Kg), foi possível estender a janela de trabalho da água para até 3 V.³⁰ Em outro trabalho a janela de estabilidade de uma solução aquosa de 0,5 M de Li_2SO_4 foi estendida acima de 4 V utilizando eletrodo negativo de grafite recoberto por um filme LISICON,³¹ um eletrólito sólido.

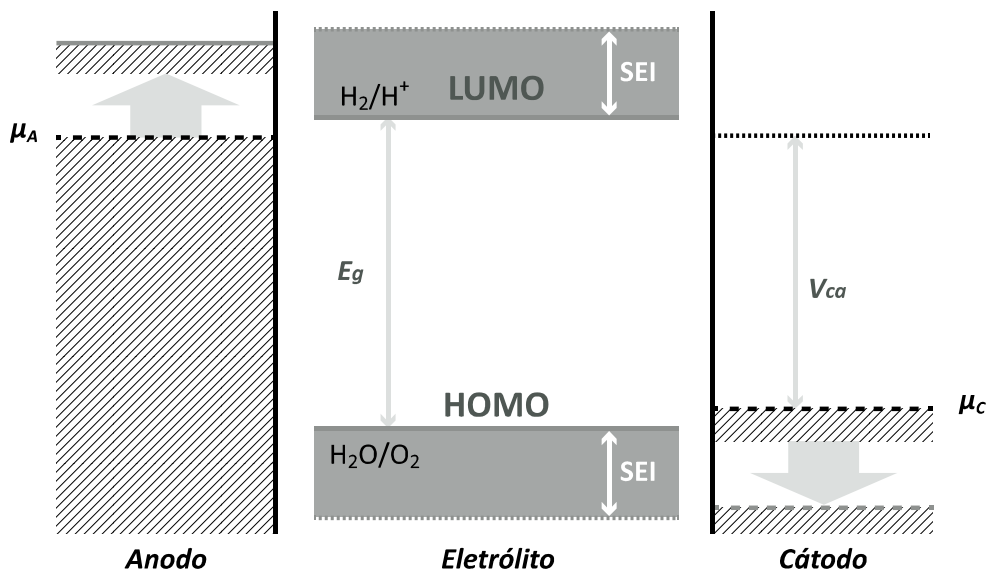


Figura 9 Diagrama de energia de uma célula eletroquímica com eletrólito aquoso destacando a estabilização extra do eletrólito devido a formação da camada SEI.

1.3.4 Alternativas ao Lítio

Cátions como o Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} podem, assim como o Li^+ , serem inseridos/desinseridos reversivelmente da estrutura de certos materiais. O uso destes cátions em baterias de inserção é vantajoso visto sua maior abundância e menor custo quando comparados ao lítio. Cátions polivalentes como o Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} podem ainda deslocar mais de um elétron ao serem inseridos.³² O alumínio, por exemplo, sofre reações de inserção envolvendo até três elétrons e possui capacidade volumétrica quase quatro vezes maior que o lítio, como já mostrado na **Figura 1**. Atualmente, diversas células eletroquímicas de inserção em meio aquoso com metais alternativos ao lítio têm sido exploradas; dentre as mais promissoras estão células baseadas nos íons Na^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} .^{7, 10, 33} Contudo, o desempenho energético de tais células é ainda inferior ao desempenhos das atuais baterias de íon lítio. A **Figura 10** mostra comparativamente o potencial de inserção destes íons em vários materiais que operam em meio aquoso.

1.3.4.1 Baterias aquosas de íon-Na

O íon Na^+ tem sido a alternativa ao Li^+ mais pesquisada para baterias de inserção. Isso se deve à similaridade eletroquímica dos dois íons, o que faz com que vários aspectos de células baseadas em lítio ou sódio possam ser tratados da mesma maneira.³³ Além disso, a alta abundância e baixo custo deste metal fazem dele uma opção viável para armazenamento de energia em larga escala. Contudo a maior massa molar do sódio resulta em dispositivos com capacidades gravimétricas menores que os dispositivos baseados em lítio.

Diversos óxidos de metais de transição são capazes de suportar a inserção reversível de sódio em alto e baixo potencial. Dentre eles encontra-se o $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$, explorado como material catódico para inserção de sódio em diversas pesquisas.^{34, 35, 36} Este material apresenta reações reversíveis de inserção do íon Na^+ em três potenciais, 0,29, 0,51 e 0,74 V vs SHE com capacidade específica de até $45 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ e alta reversibilidade, não apresentando perda significativa de capacidade durante 1000 ciclos de carga e descarga.

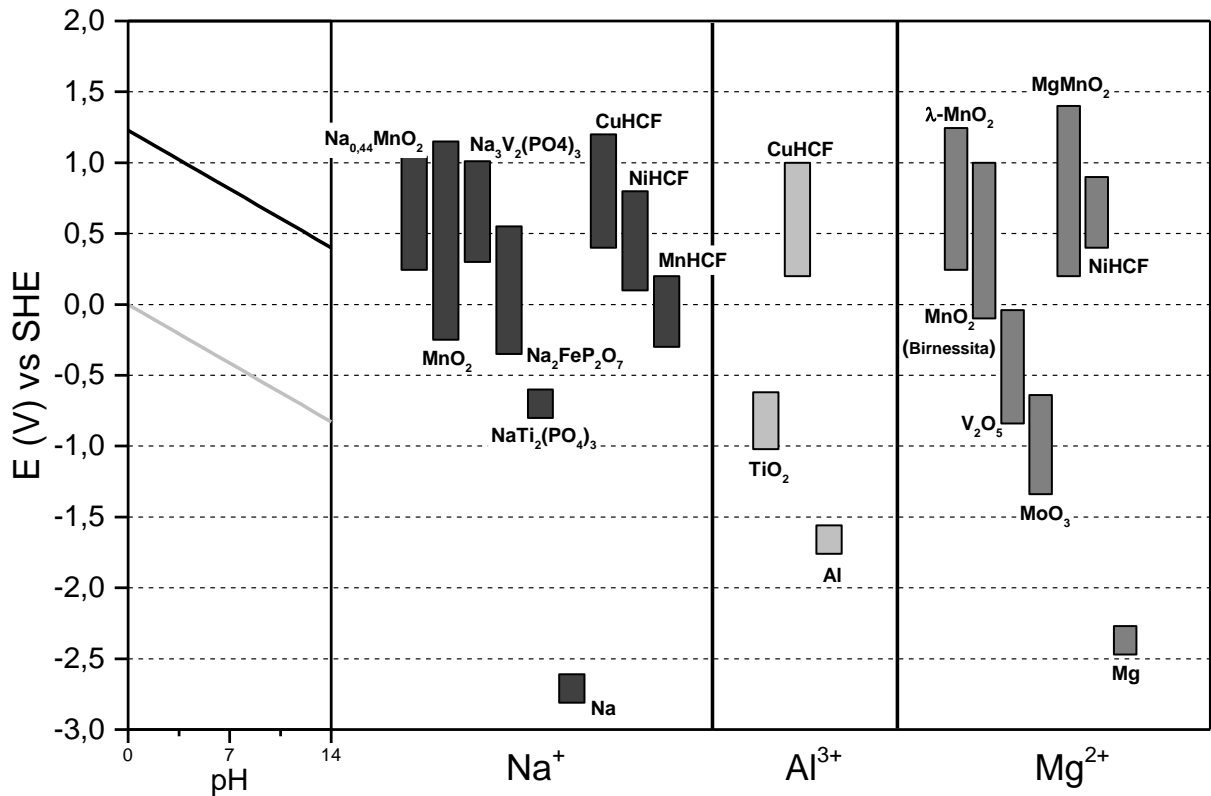


Figura 10 Diagrama de Pourbaix mostrando a região de estabilidade eletroquímica da água e potenciais de inserção dos íons Na^+ , Al^{3+} e Mg^{2+} para diversos materiais em meio aquoso.

1.3.4.2 Baterias aquosas de íon-Mg

O uso de Mg^{2+} em baterias recarregáveis de inserção também tem sido explorado em diversas pesquisas.¹⁰ Um anodo de magnésio metálico possui praticamente o dobro da capacidade volumétrica teórica de um anodo de lítio metálico, além de não apresentar formação de dendritos durante os ciclos de carga e descarga.¹⁰ Seu menor custo e alta abundância na crosta terrestre são outras vantagens apresentadas por este metal. Vários materiais suportam a inserção reversível de íons Mg^{2+} e podem ser utilizados em eletrodos de baterias recarregáveis. O óxido de manganês na fase espinélio, $\lambda\text{-MnO}_2$, é capaz de suportar a inserção destes íons com capacidade inicial de até $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Contudo, a capacidade deste material cai para $156 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ após 50 ciclos de carga e descarga utilizando solução aquosa 0,5 M de MgCl_2 como eletrólito.³⁷ O óxido de manganês na fase birnessita apresenta capacidade reversível de até $230 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ em eletrólito misto contendo 10 M de água em acetonitrila.³⁸

1.3.4.3 Baterias aquosas de íon-Al

O íon Al^{3+} tem sido explorado como cátion de inserção principalmente devido ao fato de as reações eletroquímicas com este íon envolvem três elétrons. Isso faz com que um anodo de alumínio metálico tenha capacidade volumétrica teórica de $8046 \text{ mAh}\cdot\text{mL}^{-1}$ comparado a $2062 \text{ mAh}\cdot\text{mL}^{-1}$ para o lítio. O alumínio é também o metal mais abundante na crosta terrestre e a camada de passivação formada pelo seu óxido permite a manipulação deste metal em condições ambientes.⁷ Todos estes fatores tornam o alumínio ideal para aplicação em baterias de inserção,^{7, 11} sobretudo em sistemas de armazenamento em larga escala. Entretanto, o potencial de redução relativamente alto do alumínio, $-1,66\text{V}$ vs SHE, resulta em dispositivos com baixa densidade de energia. Recentemente, a inserção reversível de íons Al^{3+} em meio aquoso foi reportada para anodo de TiO_2 .³⁹ Este material apresenta capacidade específica de $255 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, com 8,4% de perda após 300 ciclos em taxas de operação de até $2 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$. Materiais catódicos que suportem a inserção de íons Al^{3+} em meio aquoso são escassos, sendo os hexacianoferratos⁴⁰ um dos poucos materiais com a estrutura adequada a inserção reversível desse íon.

1.4 Hexacianometalatos

1.4.1 Estrutura

Hexacianometalatos são compostos análogos ao Azul da Prússia, material descoberto no século XVIII e utilizado classicamente como pigmento no tingimento de tecidos, produção de tintas artísticas e cópia heliográfica (blueprints).⁴¹ Estes materiais possuem fórmula geral que pode ser expressa simplificadamente como $\text{A}_x\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$, onde os grupos CN^- ligam-se a metais presentes nos sítios P e R formando um polímero de coordenação 3D do tipo perovskita, ABX_3 , como mostrado na **Figura 11**. A rede aberta destes compostos permite prontamente o transporte e acomodação, nos sítios A, de cátions hidratados, além moléculas de água e outros solventes.

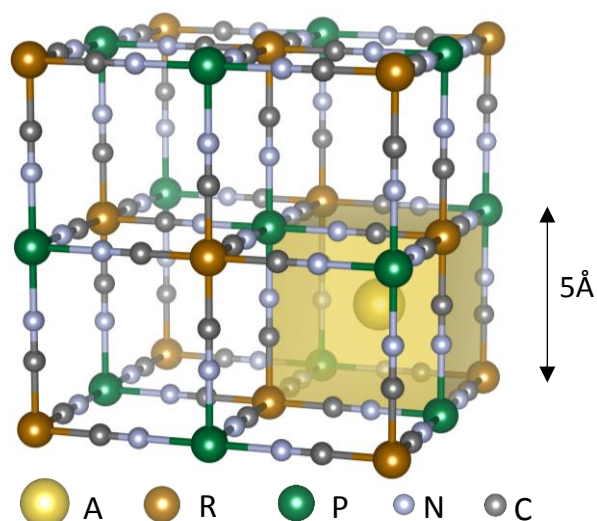


Figura 11 Ilustração da célula unitária dos hexacianometalatos com destaque para os sítios A, R e P.

A primeira tentativa de determinar a estrutura do Azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, e compostos análogos foi realizada em 1936 utilizando difração de raios X (DRX) por pó.⁴² Neste trabalho, os autores propõem uma estrutura cúbica com $a \approx 10 \text{ \AA}$, como a mostrada na **Figura 11**, onde os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} ocupam os sítios P e R, respectivamente, e cátions intersticiais podem ocupar os sítios A para equilibrar a carga de diferentes estados de oxidação do Azul da Prússia. A estrutura simples proposta na época evidencia a característica polimérica do composto e canais de difusão que se estendem nas três direções cristalográficas.

Posteriormente, na década de 1970, estudos de DRX e difração de nêutrons em monocristais foram realizados em amostras de Azul da Prússia.^{43, 44} Tais amostras foram obtidas por precipitação lenta em ácido clorídrico concentrado e estavam livres de cátions intersticiais. Na ausência destes cátions, o equilíbrio de carga é alcançado através da geração de vacâncias de grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, resultando em uma estrutura altamente desordenada. Moléculas de água ocupam os sítios vacantes e completam a esfera de coordenação dos átomos de ferro gerando células unitárias como a mostrada na **Figura 12**, em que a fórmula mínima do composto pode ser expressa como $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$. Além disso, uma molécula de água, não mostrada, ocupa o centro dos subcubos, sítio A, anteriormente ocupado por um cátion. Os grupos de espaço $Fm\bar{3}m$ e $Pm\bar{3}m$ foram sugeridos para o composto, com $\frac{1}{4}$ dos sítios $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ vacantes.

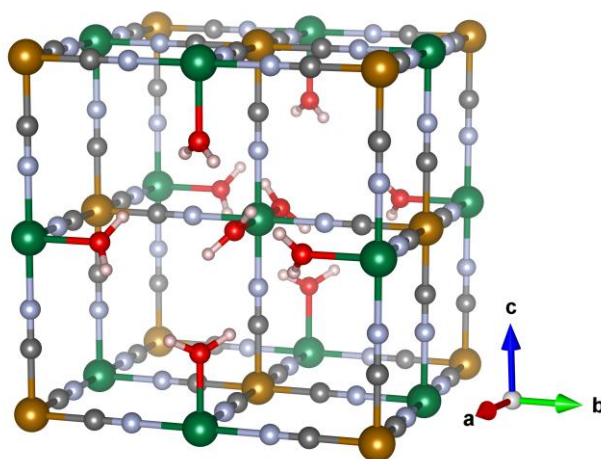


Figura 12 Célula unitária do Azul da Prússia com destaque para as vacâncias de grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

De modo geral a estrutura de materiais análogos ao Azul da Prússia é altamente dependente do modo de preparo do material. Arranjos cristalinos ligeiramente diferentes são obtidos quando diferentes cátions metálicos ocupam as posições P e R. Análogos contendo íons $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ e cátions intersticiais, por exemplo, cristalizam no grupo de alta simetria $Fm\bar{3}m$. Compostos contendo metais do grupo *f*, entretanto, apresentam simetria hexagonal.⁴⁵ Pequenas diferenças estruturais também são observadas para o mesmo composto dependendo das condições em que foi obtido e da presença de diferentes cátions intersticiais. Ainda assim, a rede polimérica básica com canais de difusão 3D, sítios de inserção e vacâncias se mantem constante nos diversos análogos.

Outro aspecto estrutural importante destes materiais é a capacidade de formação de soluções sólidas. Isso significa que diferentes íons metálicos podem ocupar as posições P, R e A substituindo-se de forma aleatória. Contudo, somente cátions presentes nos sítios A podem difundir pela estrutura. Soluções sólidas do tipo $A_x[\text{PR}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em que Fe^{2+} e Fe^{3+} estão presentes no sítio R e Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} se substituem em diferentes proporções no sítio P, foram recentemente estudadas pelo grupo para aplicação em baterias de inserção de Na^+ e Li^+ .⁴⁶ Os materiais apresentaram boa capacidade energética e alta reversibilidade em meio aquoso.

1.4.2 Eletroquímica

A atividade eletroquímica de materiais análogos ao Azul da Prússia está relacionada à presença de metais de transição capazes de assumir diferentes estados de oxidação, ao fato dos materiais possuírem uma rede aberta que permite a condução de cátions e à característica semicondutora dos compostos que permite a condução eletrônica.⁴⁵ Este conjunto de propriedades permitem a ocorrência de reações de eletroinserção. Nestas reações um elétron é transferido ao material através da interface com um condutor eletrônico, geralmente um metal ou carbono, e, como consequência, um cátion é inserido no material através da interface com um eletrólito, mantendo assim a neutralidade de carga do material. Em vários hexacianometalatos reações de eletroinserção são altamente reversíveis, o que permite a aplicação destes materiais em baterias recarregáveis.

O primeiro trabalho relacionado às propriedades eletroquímicas de um hexacianometalato foi publicado por Neff ⁴⁷ ainda na década de 1970 e trata da atividade eletroquímica de filmes finos de Azul da Prússia. As reações de eletroinserção de potássio no Azul da Prússia são mostradas na **Figura 13**. O $KFe^{2+}Fe^{3+}(CN)_6$ (azul) pode ser reduzido formando o composto $K_2Fe^{2+}Fe^{2+}(CN)_6$ (incolor) ou oxidado a $Fe^{3+}Fe^{3+}(CN)_6$ (verde). Na oxidação, que ocorre em torno de 0,4 V vs SHE, elétrons são transferidos do composto para o circuito externo e um íon potássio é desinserido da rede. O processo inverso ocorre na redução, 1,2 V vs SHE, um elétron é entregue pelo circuito externo e um íon potássio do eletrólito é inserido na rede. Em baterias de inserção o processo de redução do cátodo ocorre espontaneamente e corresponde à descarga da bateria, enquanto o processo de oxidação deve ser induzido por uma diferença de potencial ou corrente externa e corresponde a carga do dispositivo.

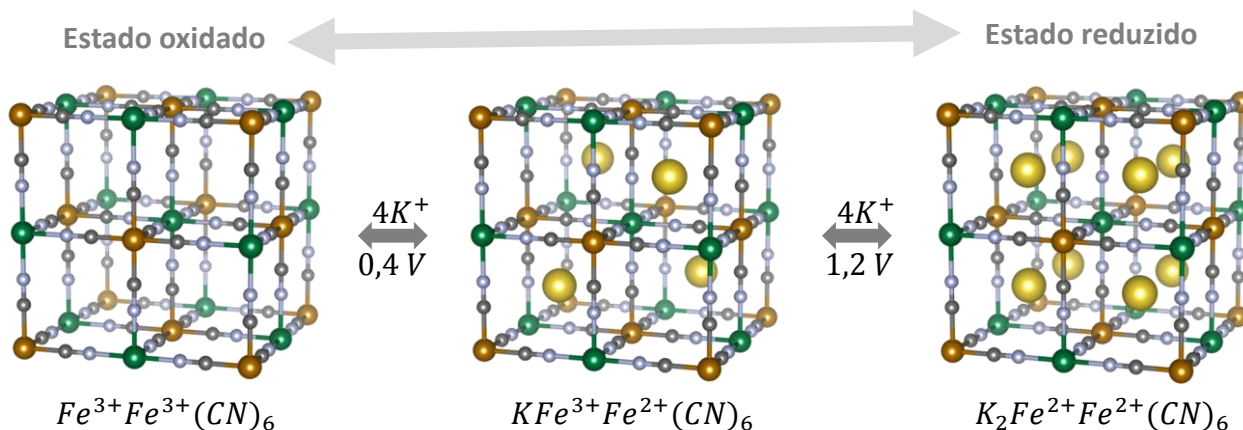


Figura 13 Representação esquemática da eletroinserção de K^+ (esferas amarelas) em uma célula unitária de Azul da Prússia. Os potenciais indicados são apresentados vs SHE.

As reações de eletroinserção em hexacianometalatos ocorrem em diferentes potenciais dependendo dos metais que ocupam os sítios P e R. Nos hexacianoferratos (HCF), onde átomos de ferro ocupam o sítio R, o potencial de inserção/desinserção padrão (E^0) de íons K^+ em meio aquoso varia entre 0,8 e 1,2 V vs SHE e tem uma dependência quase linear com o razão carga/raio (z/r) do metal que ocupa o sítio P, como mostrado na **Figura 14**.^{48, 49} Outros hexacianometalatos apresentam potencial de inserção mais baixos, como é o caso dos hexacianomanganatos e hexacianocromatos que possuem potencial padrão de inserção de K^+ em meio aquoso entre -0,8 e 0,3 V.¹⁴ Essa característica permite a aplicação de hexacianoferratos tanto como eletrodo positivo, quanto como eletrodo negativo em baterias recarregáveis.

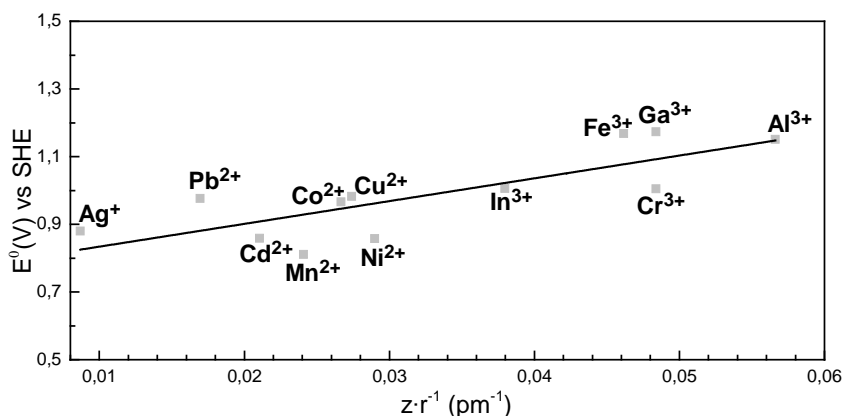


Figura 14 Gráfico da correlação entre E^0 de inserção de K^+ no hexacianoferrato e a razão z/r do íon metálico coordenado ao nitrogênio (sítio P).

O potencial de inserção nos hexacianometalatos também é dependente da espécie iônica inserida na rede desses materiais. Em meio aquoso, este potencial parece ser diretamente influenciado pelo estado de hidratação dos cátions. O comportamento do CuHCF e NiHCF frente a inserção de diferentes cátions monovalentes foi estudado por Wessells, Peddada *et al.*¹⁸ Os autores obtiveram uma correlação entre o raio do cátion hidratado (raio de Stokes) e o potencial de inserção, que cresce conforme o raio de hidratação do cátion diminui obedecendo a ordem $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Em outro estudo, Yun, Pfisterer *et al.*⁸ mostraram que o potencial de inserção de cátions de metais alcalinos em NiHCF é inversamente proporcional a energia de desidratação do cátion, ou seja, $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Contudo, a real influência da espécie inserida sobre o potencial ainda é controversa. Sabe-se que durante a inserção o cátion pode perder certa quantidade de água de sua esfera de coordenação, no entanto o verdadeiro estado de hidratação deste cátion ainda é incerto e tem sido tema de estudos experimentais e teóricos recentes.¹⁷

1.4.3 Hexacianometalatos aplicados a baterias recarregáveis

Hexacianometalatos têm sido explorados para aplicação em baterias recarregáveis desde a década de 1980.^{15, 16} Estes materiais foram aplicados inicialmente na forma de filmes finos, resultando em dispositivos de baixa capacidade devido à pequena massa de material ativo presente nos filmes. Adicionalmente, as primeiras baterias apresentavam baixa reversibilidade, e, portanto, reduzido tempo de vida. Estes fatores inviabilizaram a aplicação destes materiais em dispositivos comerciais na época. Recentemente, nanopartículas de análogos de Azul da Prússia foram aplicadas por Wessells *et al.*^{5, 6} na construção de eletrodos positivos para baterias recarregáveis em meio aquoso. Foi demonstrado que CuHCF⁵ e NiHCF⁶ nanoparticulados suportam a inserção de sódio, potássio e outros íons¹⁸ de forma altamente reversível e com boa capacidade (até $\sim 60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ para inserção de sódio ou potássio). Outra característica marcante é que os materiais podem operar em taxas de até 80C ($4,8 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$) com 99% de eficiência coulômbica.

Vários estudos recentes também exploraram a construção de dispositivos contendo eletrodos de hexacianometalatos nanoparticulados. Uma bateria de inserção de sódio em meio aquoso contendo cátodo de CuHCF e anodo de MnHCM para *grid storage* foi proposta por Pasta, Wessells *et al.*¹⁴ Células aquosas e não aquosas para inserção de alumínio em CuHCF também foram sugeridas por outros autores.^{40, 50} Até mesmo a possibilidade de construção de uma célula de inserção de Zn²⁺ foi demonstrada em trabalho recente.⁵¹

Estudar as propriedades físico-químicas de HCF's aplicáveis a construção de baterias recarregáveis é o intuito deste trabalho. O CuHCF foi escolhido para o estudo por apresentar alta reversibilidade e boa capacidade energética e também por causa de estudo anterior deste composto realizado pelo grupo.⁴⁶ O comportamento eletroquímico do CuHCF frente a inserção de diversos íons foi caracterizado de forma a se obter parâmetros cinéticos e termodinâmicos que ajudem a inferir fatores determinantes no desempenho energético deste material. Além disso, a caracterização da ciclagem de eletrodos de CuHCF em meio fortemente ácido é reportada, mostrando melhora do desempenho no material. A aplicação de um hexacianoferrato de vanadila (VOHCF) como cátodo para baterias recarregáveis em meio aquoso também foi explorada. O material apresenta alta capacidade reversível de inserção de íons H₃O⁺ ou H⁺ e é uma opção plausível de aplicação em cátodos de baterias recarregáveis.

De modo geral o estudo focou em materiais constituídos por elementos de alta abundância na crosta terrestre, baratos e não tóxicos cuja síntese e montagem dos dispositivos seja prontamente aplicável à produção em larga escala. Isso inclui, principalmente, a utilização de eletrólitos aquosos de sais de cátions mais abundantes e com menor custo quanto comparado a sais de lítio.

2 Objetivos do trabalho

Síntese, caracterização físico-química e eletroquímica de HCF de cobre e vanadila, passíveis de serem aplicados a baterias recarregáveis que utilizem eletrólitos aquosos. Além da avaliação dos mecanismos envolvidos na eletroinserção de diferentes íons na rede do CuHCF.

Os objetivos específicos são:

1. Preparação e caracterização físico-química de CuHCF e VOHCF nanoparticulados;
2. Comparação da resposta eletroquímica do CuHCF na inserção de diferentes cátions;
3. Caracterização eletroquímica do CuHCF em meio fortemente ácido;
4. Caracterização eletroquímica do VOHCF em meio fortemente ácido.

3 Principais Técnicas Experimentais Utilizadas

3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica que permite avaliar rapidamente o potencial e a reversibilidade de ocorrência de reações redox.⁵² Esta técnica é utilizada na caracterização preliminar de materiais aplicados a baterias recarregáveis. Na VC uma onda triangular de potencial é aplicada a um eletrodo de trabalho entre um valor inicial, E_i , e um valor final, E_f . Durante a varredura de potencial a corrente no eletrodo de trabalho é monitorada e um voltamograma cíclico é obtido em um gráfico da resposta de corrente em função do potencial aplicado, $E(V)$ vs $I(A)$, como ilustrado na **Figura 15**.

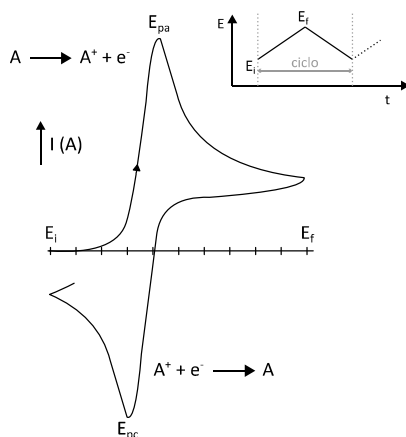


Figura 15 Ilustração de um voltamograma genérico mostrando: a variação da corrente (I) com o potencial aplicado, reações anódicas e catódicas, potenciais do pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) e variação do potencial com o tempo.

Na primeira metade do ciclo de potencial no voltamograma genérico ilustrado na **Figura 15**, a tensão aplicada ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo até atingir o valor E_f . Um pico corrente negativo é então observado caso ocorra redução do material eletroquimicamente ativo presente no eletrodo. Este pico é algumas vezes chamado de pico de corrente anódico (E_{pa}). Na segunda metade do ciclo, a tensão aplicada ao eletrodo de trabalho é revertida até E_i e um pico de corrente positivo, pico de corrente catódico E_{pc} , correspondente a oxidação do material ativo é observado. Em baterias recarregáveis, os picos negativo e positivo correspondem a processos de inserção e desinserção iônica, respectivamente.

3.2 Ciclagem galvanostática com limitação de potencial

A técnica de ciclagem galvanostática com limitação de potencial (GCPL) simula a carga e descarga de um eletrodo de bateria em corrente constante e é a principal ferramenta no estudo de materiais aplicados a baterias recarregáveis. Um experimento de GCPL é realizado aplicando-se uma corrente constante a um eletrodo de trabalho em um intervalo de potencial predefinido, em que a resposta de potencial no eletrodo de trabalho é então registrada em função do tempo.

Uma curva de GCPL típica é mostrada na **Figura 16**. Neste exemplo, o primeiro ciclo inicia com a aplicação de uma corrente positiva, que leva à oxidação ou retirada de elétrons do eletrodo de trabalho, o que corresponde a carga do material. A corrente é mantida constante até que o potencial limite superior de 1,1 V seja atingido. O material é então descarregado pela aplicação de uma corrente negativa constante de mesma intensidade até que o potencial limite inferior de 0 V seja atingido. Usualmente, após alguns ciclos, a intensidade da corrente aplicada pode ser ajustada para simular a operação do eletrodo em várias taxas C, que correspondem a taxas de descarga/carga mais elevadas. Medidas de GCPL permitem avaliar o desempenho energético, ou capacidade específica ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), de um material, assim como sua potência, ou seja, a viabilidade do material operar em altas taxas.

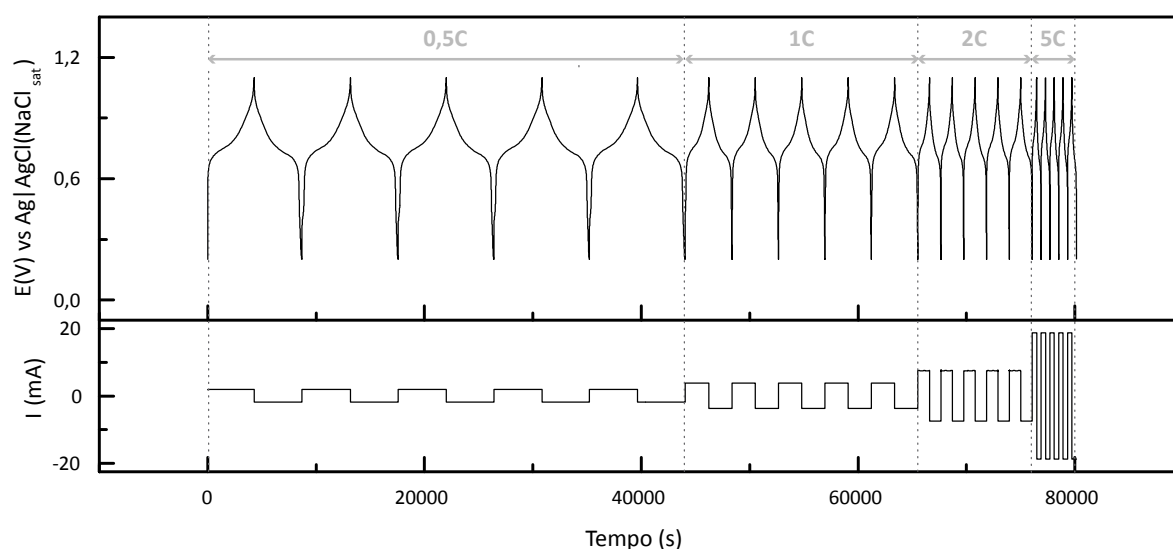


Figura 16 Esquema ilustrativo de um experimento de ciclagem galvanostática com limitação de potencial (GCPL). A parte superior mostra a variação de potencial com o tempo para materiais de inserção típicos e a parte inferior a corrente aplicada ao eletrodo de trabalho em várias taxas.

O formato das curvas de carga/descarga reflete os processos redox sofridos pelo material eletroquimicamente ativo do eletrodo. A formação de patamares na curva de carga (corrente positiva) corresponde a ocorrência de um processo de oxidação, com a saída de cátions da estrutura do material. Patamares observados na curva de descarga (corrente negativa) correspondem a processos de redução, com a entrada de cátions na estrutura do material. Uma região de mudança rápida de potencial corresponde a processos redox que não contribuem significativamente para capacidade do material. No exemplo mostrado, pelo menos um patamar é observado entre 0,7 a 0,9 V. O potencial em que os patamares são observados depende também da taxa de operação. Taxas muito altas resultam em queda ôhmica significativa de potencial nas curvas de descarga, devido à resistência intrínseca do eletrodo.

3.3 Técnica de titulação galvanostática intermitente

A técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT) foi desenvolvida por Weppner e Huggins^{53, 54} na década de 70 e é largamente utilizada na caracterização de materiais de inserção. Esta técnica consiste na combinação de medidas em estado de transição, pela aplicação de pulsos de corrente constante, e estado estacionário, em períodos de relaxação. Assim, é possível obter dados cinéticos e termodinâmicos do eletrodo em um único experimento. Parâmetros tais como coeficiente de difusão química e de autodifusão, fator termodinâmico de intensificação, condutividade parcial, mobilidade e outros podem ser obtidos pela GITT. O esquema de realização de um experimento GITT é mostrado na **Figura 17**.

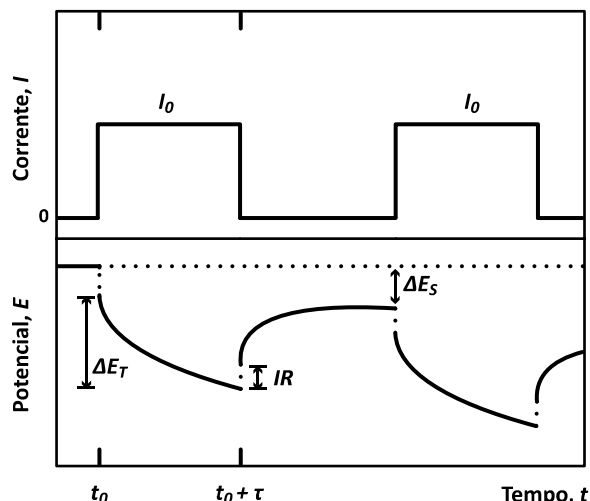


Figura 17 Esquema ilustrativo da corrente aplicada e resposta de potencial na técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT), ΔE_T é a variação de potencial durante a transição, para aplicação de uma corrente I_0 e ΔE_S é a mudança de potencial durante o período de relaxação, em que não há aplicação de corrente.

3.4 Espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciostática (PEIS) pode ser utilizada na investigação da dinâmica de cargas em materiais de inserção.⁵⁵ Um experimento de PEIS é realizado aplicando uma onda de potencial senoidal, **Figura 18**, com amplitude (V_a) e frequência (f) constante em torno de um potencial fixo (E) a um eletrodo de trabalho (WE) e medindo a mudança de fase e amplitude, parte real e imaginária, da corrente resultante. A impedância é determinada para vários valores de f em um intervalo suficientemente grande para que processos físico-químicos que ocorrem com diferentes constantes de tempo possam ser separados e avaliados. Assim, a PEIS permite obter parâmetros cinéticos dos vários processos envolvidos na inserção iônica.

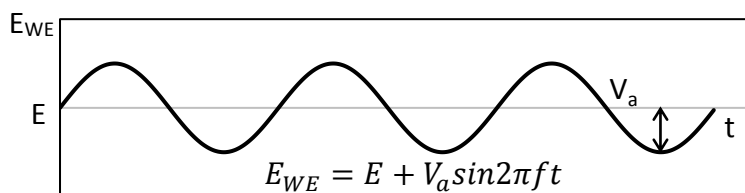


Figura 18 Ilustração da onda de potencial senoidal utilizada na técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica potenciostática (PEIS). O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia em torno de “E” no tempo (t) de acordo com a amplitude (V_a) e frequência (f) da onda.

A resposta de impedância de um eletrodo é frequentemente modelada por um circuito elétrico equivalente. Eletrodos de baterias de inserção, onde processos de transferência de carga e difusão iônica estão ocorrendo, podem ser modelados por um circuito equivalente como da **Figura 19a**, conhecido como circuito de Randles.⁵⁶ Cada um dos elementos do circuito possui uma resposta de impedância característica que é dependente da frequência angular (ω) da onda de potencial aplicada ao eletrodo, **Figura 19b**. No circuito de Randles, R é a resistência da célula eletroquímica incluindo fios, eletrodo e eletrólito, C é capacitância da dupla camada na interface entre o eletrodo e o eletrólito, R_{ct} é a resistência a transferência de carga durante a inserção ou desinserção iônica e W é o elemento Warburg que modela a difusão iônica semi-infinita no eletrodo.

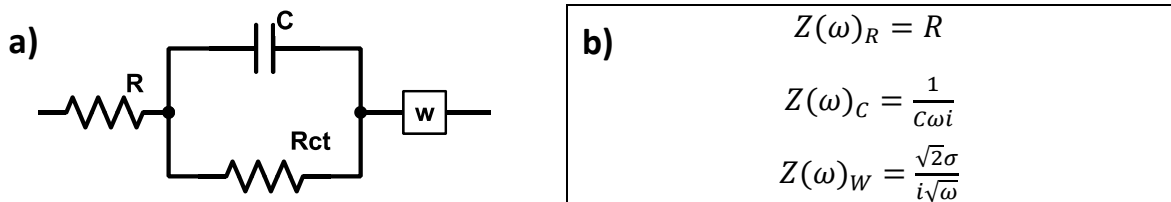


Figura 19 a) Diagrama do circuito equivalente de Randles para eletrodos onde ocorre transferência de carga e difusão iônica e b) equações mostrando a dependência da impedância (Z) com a frequência angular (ω) da onda de potencial para cada elemento do circuito, onde $i = \sqrt{-1}$.

O resultado de um experimento PEIS é frequentemente expresso em um diagrama de Nyquist, onde a parte imaginária da impedância, $\text{Im}(Z)$, é plotada em função da parte real, $\text{Re}(Z)$, e cada ponto do gráfico é obtido em uma frequência diferente. Um diagrama de Nyquist como os tipicamente obtidos para materiais de inserção iônica é mostrado na **Figura 20**. Este diagrama pode ser dividido em dois domínios. Em altas frequências os processos de transferência de carga, que ocorrem rapidamente, são predominantes. Já em baixas frequências a difusão iônica no eletrodo, mais lenta que a transferência de carga, irá prevalecer. Os parâmetros R , C , R_{ct} e a constante de Warburg (σ) podem ser determinados ajustando-se os dados de impedância com um circuito como o mostrado na **Figura 19a**. Neste caso, a transferência de carga é modelada por C/R_{ct} (semicírculo) e a difusão iônica é modelada pelo elemento W (reta).

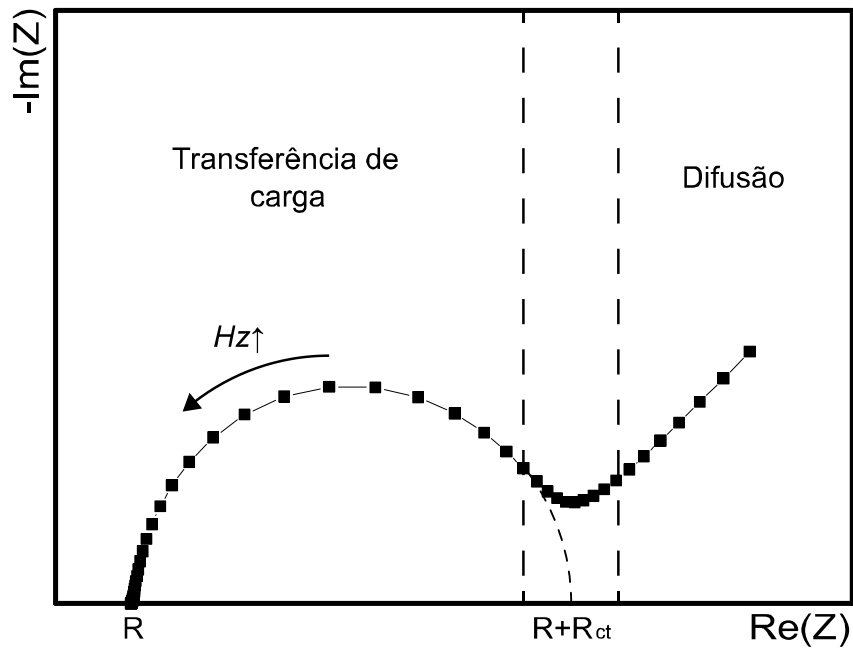


Figura 20 Diagrama de Nyquist para um material de inserção modelado pelo circuito de Randles. Neste tipo de diagrama a impedância imaginária ($\text{Im}(Z)$) é plotada em função da real ($\text{Re}(Z)$).

Além da transferência de carga e difusão iônica, outros processos podem ocorrer alterando o perfil das curvas de impedância. No modelo de proposto por Barsoukov, Kim *et al.*⁵⁷, **Figura 21a**,⁵⁸ a cinética de inserção de lítio é descrita por uma série de etapas tipicamente observadas em materiais comerciais de inserção: i) condução iônica através do eletrólito nos poros do material ativo e condução eletrônica através do material condutor; ii) difusão de Li^+ através da camada isolante (SEI); iii) reação eletroquímica na interface das partículas do material ativo (transferência de carga) iv) difusão de Li^+ dentro das partículas e v) transição de fase cristalina que pode ser um fator importante em baixas frequências. A **Figura 21b** mostra como estes processos ocorrem nas partículas de material ativo do eletrodo. Em casos como este, circuitos equivalentes mais complexos, a modificação de elementos no circuito de Randles ou até mesmo a criação de um modelo matemático específico são necessários para um ajuste adequado dos dados de impedância.

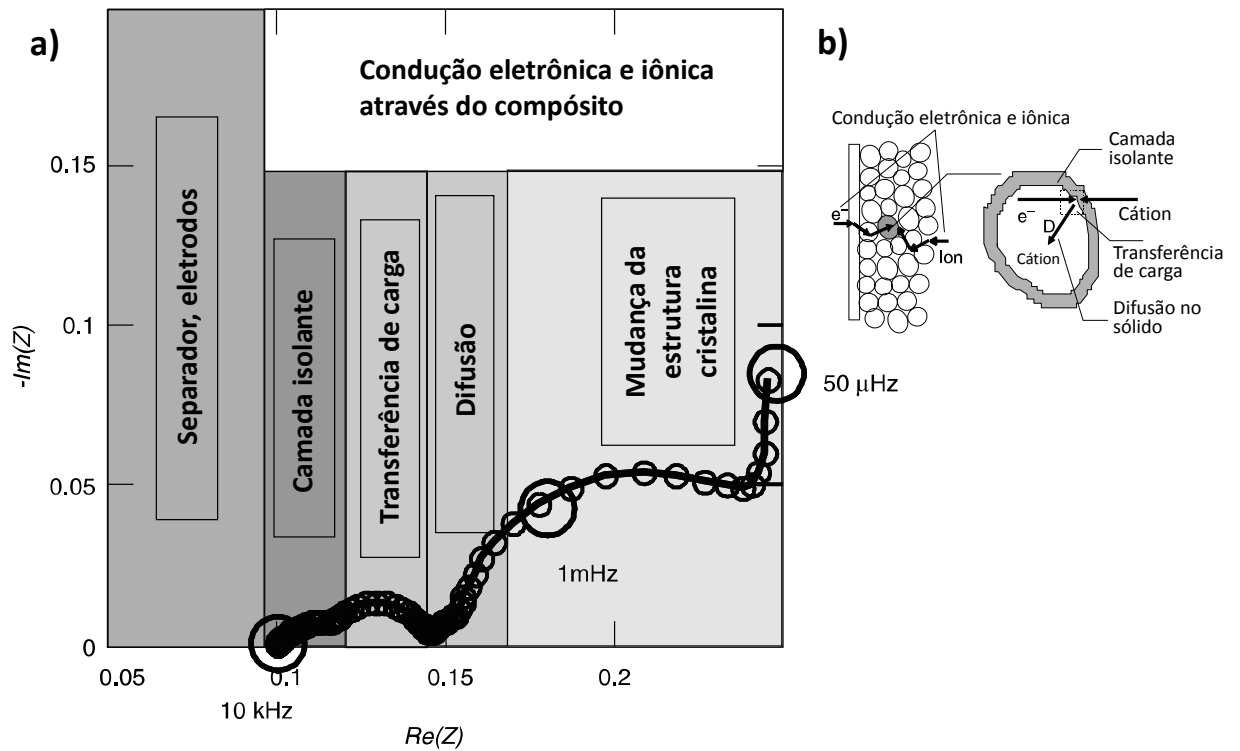


Figura 21 a) Diagrama de Nyquist típico de um material comercial de inserção destacando os processos físicos observados em diferentes faixas de frequência e b) esquema desses processos em uma partícula do material durante a inserção iônica.

4 Métodos

A preparação dos materiais e eletrodos utilizados no desenvolvimento do trabalho, assim como os equipamentos utilizados nas caracterizações físico-químicas e eletroquímicas dos mesmos são descritos a seguir.

4.1 Sínteses

Ambos os materiais foram sintetizados por precipitação em meio aquoso conforme descrito a seguir.

Preparação do CuHCF: Uma solução contendo 6 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Synth) dissolvidos em 10 mL de água destilada foi vertida em um béquer contendo 3 mmol de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth) previamente dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura formada foi mantida sob agitação magnética por aproximadamente 30 min a 25 °C. O produto, CuHCF, precipita formando uma dispersão de um pó vermelho escuro. A purificação do material foi feita em tubo de diálise (Sigma-Aldrich) que foi mantido em um recipiente contendo água destilada por 24h. A troca da solução externa foi realizada 4 vezes durante este período. O material foi filtrado utilizando membrana de nylon (Merck Millipore) com tamanho de poro de 0,45 μm e seco sob pressão reduzida em dessecador contendo sílica gel.

Preparação do VOHCF: Uma solução contendo 6 mmol de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) dissolvidos em 10 mL de água destilada foi vertida em um béquer contendo 3 mmol de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth) previamente dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura formada foi mantida sob agitação magnética por aproximadamente 30 min a 25 °C. O produto, VOHCF, precipita formando uma dispersão de um pó verde claro. A purificação do material foi feita em tubo de diálise (Sigma-Aldrich) que foi mantido em um recipiente contendo água destilada por 24h. A troca da solução externa foi realizada 4 vezes durante este período. O material foi filtrado utilizando membrana de nylon (Merck Millipore) com tamanho de poro de 0,45 μm e seco sob pressão reduzida em dessecador contendo sílica gel.

4.2 Estrutura, morfologia e composição

A fase cristalina do VOHCF foi analisada por DRX por pó em um difratômetro XRD-7000 – SHIMADZU com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) e ótica policapilar, na região compreendida entre $\theta = 4^\circ$ e 80° . Já a fase cristalina do CuHCF foi analisada em um difratômetro Empyrean – PANalytical com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), na região compreendida entre $\theta = 10^\circ$ e 80° . A morfologia e microestrutura dos materiais foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um microscópio eletrônico Tecnai G2 20 – FEI de 200 kV. A proporção molar de K, V e Fe na amostra de VOHCF foi determinada por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS) utilizando o mesmo microscópio e um espectrômetro Si-Li EDAX. Um espectro de perda de energia dos elétrons (EELS) também foi obtido para os materiais no mesmo instrumento utilizando um filtro de energia GIF Quantum SE – Gatan. O background dos espectros EELS foi corrigido usando uma curva de decaimento exponencial. A proporção molar de Fe e Cu na amostra CuHCF foi determinada por absorção atômica em um espectrofotômetro Z8200 – Hitachi. Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram coletados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando um espectrômetro ALPHA FTIR – Bruker com módulo DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform). A análise térmica foi realizada em um analisador térmico DTG60 – SHIMADZU utilizando uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em $\text{N}_{2(g)}$.

4.3 Caracterização Eletroquímica

4.3.1 Preparação dos eletrodos

Para preparação dos eletrodos foram utilizados 0,5 g de uma mistura contendo o material ativo (VOHCF ou CuHCF), carbono amorfo (Erachem – Europe MMM Carbon), grafite (FPA-0405-XA – Grafite do Brasil S.A.) e fluoreto de polivinilideno (PVDF, Solef 1012 – Solvay) na proporção em massa de 80:9:9:2, respectivamente. O material ativo, carbono amorfo e grafite foram macerados para obter uma mistura homogênea, que foi dispersa em 3 mL de uma solução do PVDF em acetona P.A. (Synth) e N-metil-pirrolidona (Merk), na proporção de 2:1. A mistura foi agitada com o auxílio de um agitador tipo vortex e posteriormente levada ao banho de ultrassom por aproximadamente 10 minutos de forma a obter uma dispersão

homogênea. A dispersão foi depositada sobre tecido de carbono (CC4 Plain Fuel Cell Earth), previamente tratado com ácido nítrico (refluxo em solução 8 M por aproximadamente 1h) para tornar o tecido mais hidrofílico, de modo a obter uma camada uniforme. Os eletrodos foram secos a 60 °C por 24 h.

4.3.2 Célula Eletroquímica

Uma célula de três eletrodos, esquematizada na **Figura 22**, foi utilizada nas medidas eletroquímicas. Esta célula é constituída por um eletrodo de trabalho (WE) contendo o material ativo a ser estudado, um eletrodo de referência (ER) de Ag|AgCl (NaCl 3 M) e um contra eletrodo (CE). Como CE foi utilizado um eletrodo de CuHCF contendo pelo menos 1,5x a massa de material ativo do WE. Um fio de platina foi utilizado para fazer o contato elétrico entre o tecido de carbono e o suporte, constituído por um encaixe de nylon ou polipropileno preso a um tubo vidro. Para as medidas eletroquímicas do CuHCF, soluções aquosas 1 M de LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, Mg(NO₃)₂·6H₂O ou Al(NO₃)₃·9H₂O, todos da marca NEON, tiveram seu pH ajustado para aproximadamente 2 com HNO₃ (Synth) e foram utilizadas como eletrólitos. Os eletrólitos ácidos foram preparados utilizando soluções aquosas contendo 1 M de Na₂SO₄ (Synth) e H₂SO₄ (Synth) em concentrações variando entre 1 e 6 M ou H₂SO₄ puro, conforme descrito nos resultados. Apenas para a caracterização eletroquímica do VOHCF foi utilizado com eletrólito soluções 5 ou 6 M de H₂SO₄ (Synth), conforme indicado nos resultados.

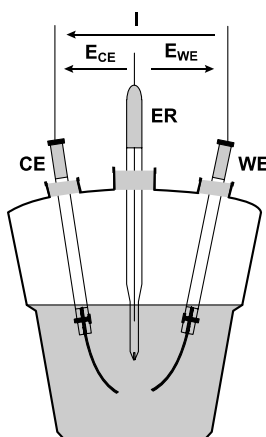


Figura 22 Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas. WE é o eletrodo de trabalho, CE o contra eletrodo, ER o eletrodo de referência, I a corrente e E_{WE} o potencial aplicado ao WE.

4.3.3 Medidas Eletroquímicas

Para realização das medidas de VC, GCPL, GITT e PEIS a célula foi conectada a um potenciostato Bio-Logic VMP-3. As medidas de VC do CuHCF foram realizadas a uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, entre 0 e 1,1 V. Os potenciais de inserção foram calculados como a média dos potenciais do pico catódico e anódico $\left(\frac{E_{pc}+E_{pa}}{2}\right)$. As GCPL's foram feitas em diferentes taxas e intervalos de potencial conforme descrito nos resultados. Capacidades de referência de $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ para o CuHCF e $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ para o VOHCF foram utilizadas nos cálculos das taxas C. As medidas GITT foram realizadas entre 1,1 e 0,2 V de potencial. Pulsos de corrente de 1 mA foram aplicados por 243 s a um eletrodo contendo 16 mg de material ativo, com intervalo de relaxação de 1 h. Dois ciclos de carga e descarga a aproximadamente 1C foram realizados antes da medida, para estabilização do material. O CuHCF foi caracterizado ainda por PEIS na inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} . Os espectros PEIS foram coletados num intervalo de frequência variando de $f_i = 100 \text{ kHz}$ a $f_f = 500 \text{ mHz}$. Um total de 20 espectros foram obtidos para cada íon no intervalo de potencial de 1,1 a 0,2 V e aguardando 5 min para estabilização do potencial antes de cada medida. Cinco ciclos de GCPL foram realizados antes de cada uma das medidas de PEIS para estabilização do material. Para a determinação do coeficiente de difusão química os voltamogramas foram adquiridos em velocidades de varredura variando entre 2×10^{-5} e $8 \times 10^{-2} \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

5 Resultados e Discussão

Esta sessão é dividida em quatro partes principais. A primeira trata da caracterização físico-química do CuHCF e VOHCF e avalia a estrutura, morfologia e estado de oxidação dos compostos. A segunda compara o desempenho energético do CuHCF na eletroinserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em meio aquoso. Essa parte também compara parâmetros termodinâmicos e cinéticos obtidos para o CuHCF na eletroinserção de cada um dos cátions e discute a influência desses parâmetros na retenção de capacidade do material. A terceira parte analisa o desempenho energético do CuHCF em eletrólito de Na_2SO_4 contendo ácido sulfúrico concentrado e mostra que o material tem uma melhora considerável na sua retenção de capacidade nessas condições. Essa parte também caracteriza, pela primeira vez, o desempenho energético do CuHCF em meio puramente ácido, além de apresentar a cinética de inserção iônica nessa condição. Enfim, a quarta parte demonstra a viabilidade de ciclagem do VOHCF em meio puramente ácido e mostra que o material é capaz de operar em taxas extremamente altas. Nesta parte também são discutidos alguns aspectos sobre a reversibilidade das reações redox sofridas pelo VOHCF.

5.1 Caracterização físico-química

Os compostos CuHCF e VOHCF foram caracterizados de forma a avaliar sua composição, estrutura cristalina, morfologia, grupos químicos característicos e estado de oxidação. As técnicas de DRX, TEM, IV, EELS e TG foram utilizadas na caracterização dos materiais.

5.1.1 CuHCF

A estrutura cristalina do composto foi avaliada por DRX. O difratograma obtido para o CuHCF é mostrado na **Figura 23**. O padrão de difração é similar ao do calculado para o hexacianoferrato de cobre e potássio (KCuHCF), cuja estrutura foi determinada por Ojwang, Grins *et al.*⁵⁹. A fase foi indexada no grupo de espaço $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e possui parâmetro de rede $a = 10,012 \text{ \AA}$ e tamanho médio de grão de 76.4 nm, refinado com o programa PROFEX.⁶⁰ Dois pequenos picos, indicados pelos pontos, aparecem em baixo ângulo e não puderam ser indexados na fase $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Estes picos podem corresponder a presença de uma pequena quantidade do composto na fase primitiva $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

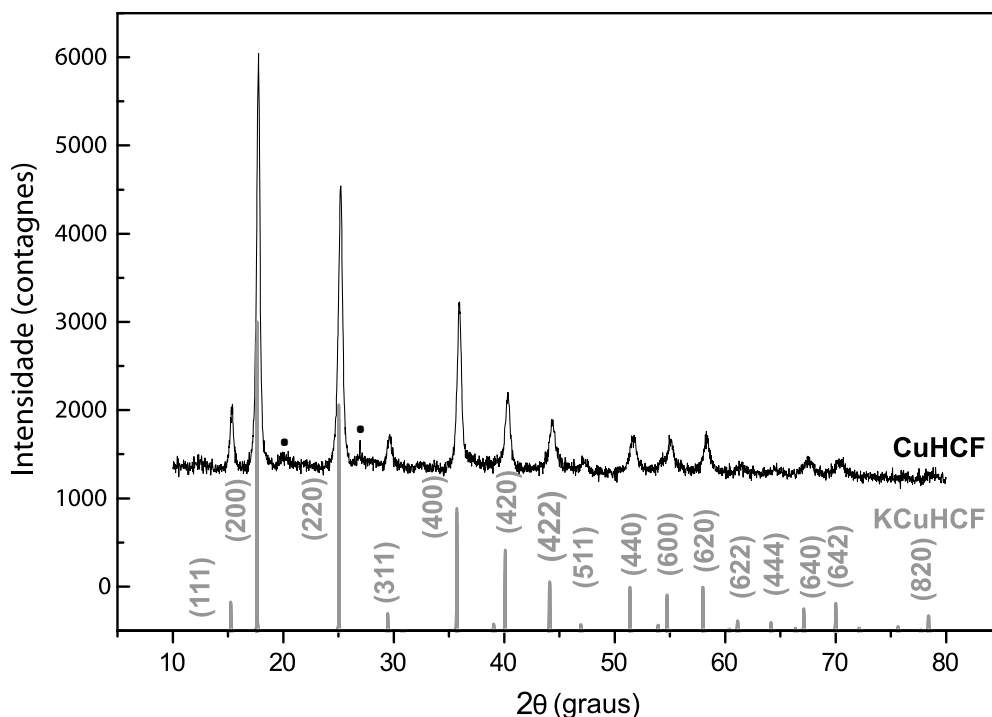


Figura 23 Difratoograma de raios X obtido para amostra de CuHCF e padrão calculado para o KCuHCF obtido por Ojwang, Grins *et al.*⁵⁹, os pontos indicam possíveis picos não indexados na fase $Fm\bar{3}m$.

A razão de intensidade dos picos correspondentes aos planos (200) e (220) é afetada consideravelmente pela entrada de potássio na estrutura do material.⁵⁹ Para material livre de cátions intersticiais o pico (220) possui aproximadamente 50% da intensidade do pico (200). Com a entrada de potássio na estrutura, a intensidade do pico (220) cresce e se aproxima da intensidade do pico (200). No composto sintetizado a intensidade do pico (220) é aproximadamente 75% da do pico (200), o que indica a entrada de K^+ na estrutura durante a síntese do material. A presença de potássio também foi confirmada por EDS. Outros fatores, como a proporção Fe/Cu e a quantidade de água e posições atômicas, também afetam a intensidade dos picos. Um refinamento rigoroso seria necessário para determinar a estrutura cristalina do material sintetizado. Porém, devido à alta complexidade da estrutura e relativamente baixa qualidade do difratograma obtido, optou-se por não realizar tal refinamento. Esta baixa qualidade é decorrente do reduzido tamanho de partícula e alta desordem estrutural característico destes materiais.

A morfologia e cristalinidade do composto também foram investigadas por TEM. O material foi obtido na forma de um aglomerado de grãos com forma pouco definida e tamanho de grão em torno de 70 a 100 nm (**Figura 24a**), o que é compatível com os resultados obtidos por DRX. A imagem com maior magnificação (**Figura 24b**) revela partículas com arestas pouco definidas, também não foi possível observar as franjas ou padrão de difração de elétrons, o que pode indicar uma baixa cristalinidade do material. Além disso, uma possível perda de moléculas de água intersticiais, sob as condições de vácuo do microscópio, além da radiólise causada pelo feixe de elétrons de alta energia, podem ter contribuído para desordenar a estrutura do composto.

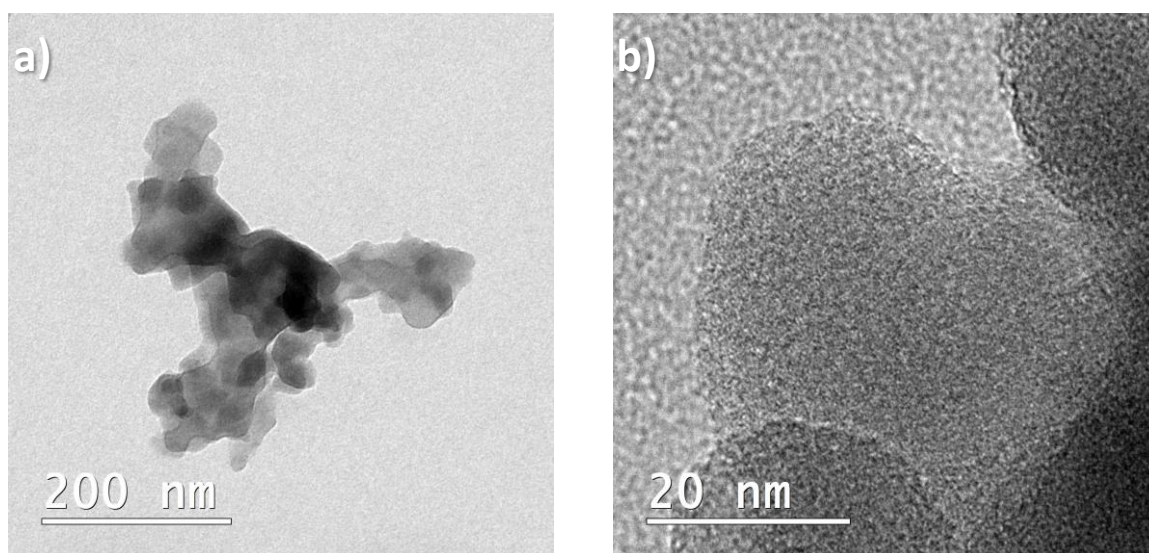


Figura 24 Imagens representativas obtidas de uma amostra de CuHCF por TEM em diferentes magnificações mostrando a) o aglomerado de partículas e b) destacando partículas individuais sobrepostas.

As ligações químicas características foram analisadas por IV, **Figura 25a**. O composto apresenta uma banda larga típica de $\nu(\text{O-H})$ na região em torno de 3300 cm^{-1} , banda de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ em 1614 cm^{-1} ,⁶¹ banda em 2122 cm^{-1} devido ao $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ coordenado aos metais.⁵⁹ A proporção atômica de Fe/Cu foi determinada em 0,55 por espectroscopia de absorção atômica. A quantidade de potássio por fórmula foi estimada em 0,20, considerando o equilíbrio de carga, e que K^+ é o único cátion intersticial presente na estrutura. Essa quantidade de potássio é apenas uma estimativa, já que se sabe que outros íons, como H^+ , podem estar presentes na

estrutura de análogos de Azul da Prússia ajudando a equilibrar carga nesses materiais.^{59, 62, 63} Além disso, houve perda de cerca de 35% de massa até 150 °C na TG, **Figura 25b**, correspondente a 5,6 moléculas de água por fórmula. Assim, considerando que todos os átomos de ferro estejam ligados a grupos cianeto, a fórmula do composto pode ser expressa como $K_{0,20}Cu[Fe(CN)_6]_{0,55} \cdot 5,6H_2O$.

A identificação do estado de oxidação do ferro em hexacianoferratos pode ser realizada por meio da banda de $\nu(C\equiv N)$.⁵⁹ Para comparação dos espectros de IV, hexacianoferrato de cobre, em que o ferro está presente como Fe^{2+} e Fe^{3+} , foi obtido por um processo de síntese similar ao descrito para o CuHCF, mas utilizando $K_3[Fe(CN)_6]$ como fonte de $[Fe(CN)_6]^{3-}$. A comparação dos espectros é mostrada no **Anexo I**. A presença do grupo Fe^{3+} -CN-Cu juntamente ao Fe^{2+} -CN-Cu resulta em bandas em 2177 e 2118 cm^{-1} , correspondentes a cada um dos grupos respectivamente. No composto sintetizado, uma única banda é observada em 2122 cm^{-1} , o que indica que o ferro está majoritariamente na forma de Fe^{2+} .

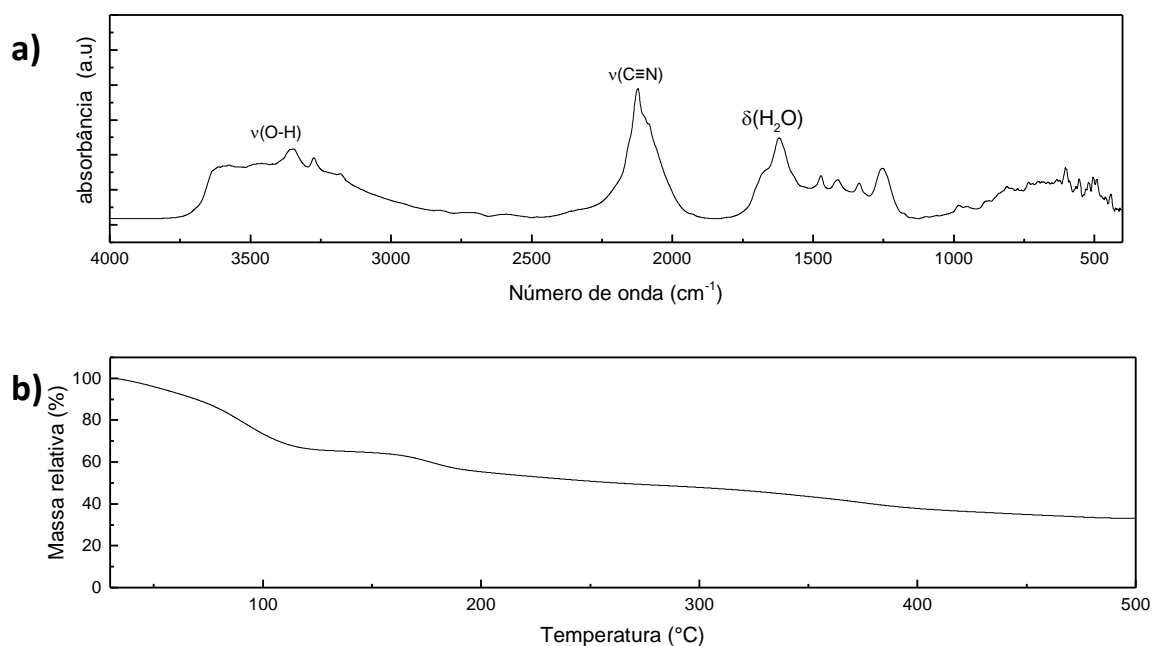


Figura 25 Resultados de caracterização da amostra de CuHCF, sendo a) espectro vibracional obtido na região do infravermelho e b) análise termogravimétrica.

5.1.2 VOHCF

A estrutura cristalina do composto foi avaliada por DRX. O difratograma obtido para o VOHCF é mostrado na **Figura 26**, juntamente com o padrão calculado para o Azul da Prússia.⁴⁴ O padrão de difração do VOHCF é similar ao de outros hexacianoferratos,^{5, 6} porém os picos apresentam alargamento considerável, o que indica uma significativa desordem estrutural. Utilizando o programa PROFEX⁶⁰ e a estrutura do Azul do Prússia $Fm\bar{3}m$ como base,⁴⁴ o parâmetro de rede do composto sintetizado foi refinado em $a = 10,17 \text{ \AA}$.

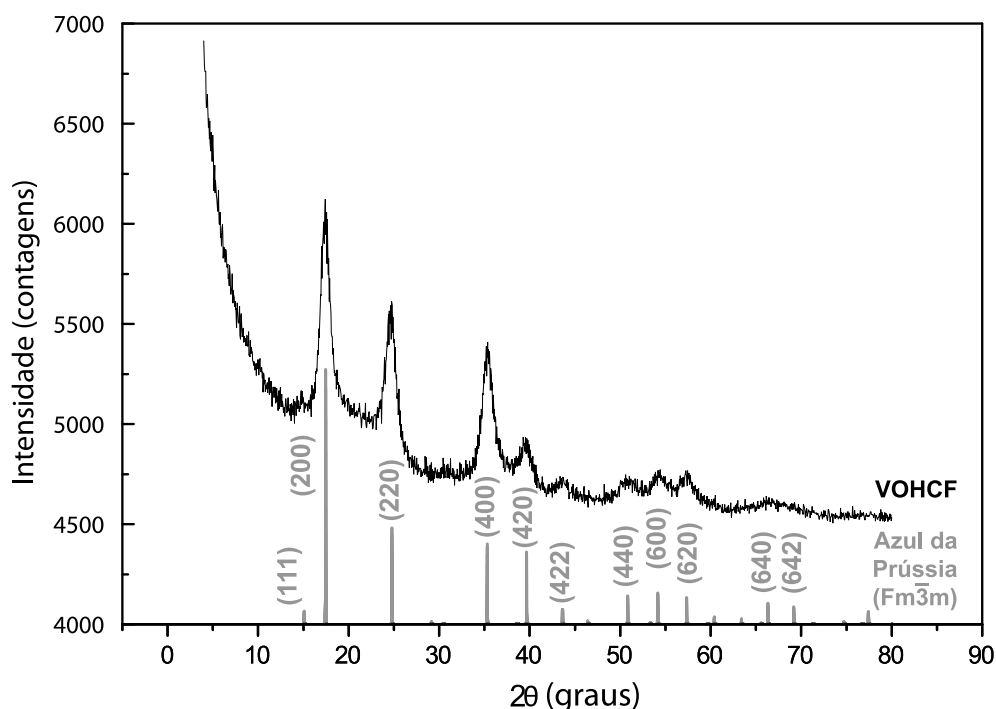


Figura 26 Difratograma de raios X obtido para amostra de VOHCF e padrão calculado para o Azul da Prússia⁴³. Os picos foram indexados no grupo de espaço $Fm\bar{3}m$.

A morfologia e cristalinidade do VOHCF também foram investigadas por TEM. O material foi obtido na forma de um aglomerado de grãos com diâmetro em torno de 20 nm e que não possuem forma bem definida (**Figura 27a**). Assim como ocorre com o CuHCF, as partículas não possuem arestas bem definidas, e também não foi possível observar as franjas de rede ou padrão de difração. (**Figura 27b**). Nesse caso também é possível que a perda de moléculas de água intersticiais e a radiólise contribuam para desordenar ainda mais a estrutura do composto.

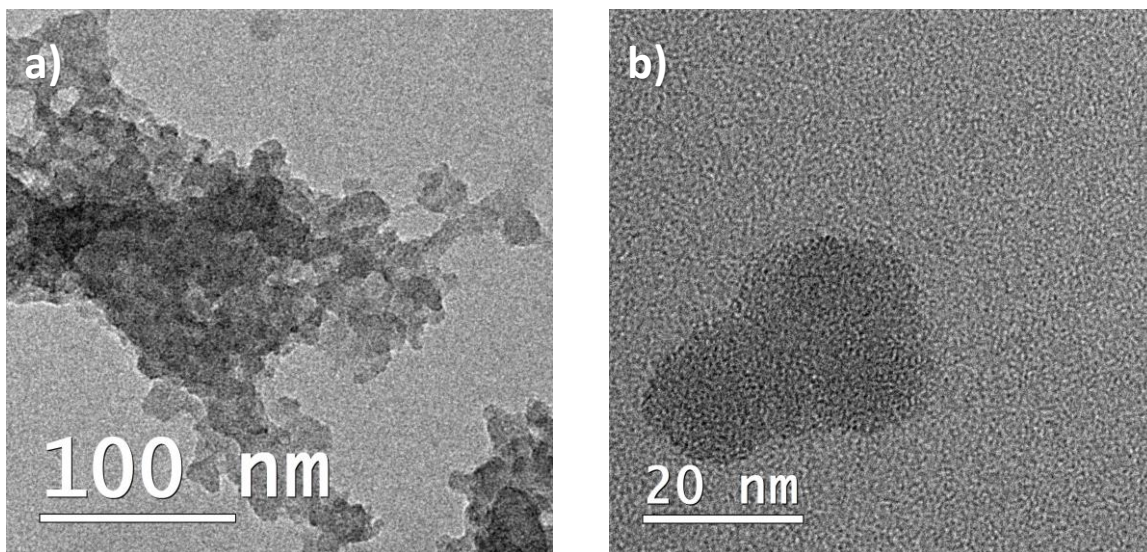


Figura 27 Imagens representativas de uma amostra de VOHCF obtidas por TEM em diferentes magnificações mostrando a) o aglomerado de partículas e b) destacando partículas individuais sobrepostas.

As ligações químicas características foram analisadas por IV, **Figura 28a**. O composto apresenta uma banda larga típica de $\nu(\text{O-H})$ na região em torno de 3300 cm^{-1} , banda de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ em 1610 cm^{-1} ,⁶¹ banda em 2126 cm^{-1} devido ao $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ coordenado aos metais⁵⁹ e banda em 984 cm^{-1} do $\nu(\text{V=O})$.⁶⁴ Por EDS, **Figura 28b**, a proporção atômica de K/V foi determinada em 0,13 e a de Fe/V em 0,59. Além disso, houve perda de cerca de 30% de massa até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ na análise termogravimétrica (TG), **Figura 28c**, correspondente a 4,7 moléculas de água por fórmula. Assim, considerando que todos os átomos de ferro estejam ligados a grupos cianeto, a fórmula do composto pode ser expressa como $\text{K}_{0,13}\text{VO}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,59}\cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$.

A identificação do estado de oxidação do ferro no VOHCF, assim como no CuHCF, foi avaliada por meio da banda de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. A comparação da região relevante dos espectros IV é mostrada no **Anexo I**. No composto sintetizado, a banda em 2126 cm^{-1} indica que o ferro está majoritariamente na forma de Fe^{2+} .

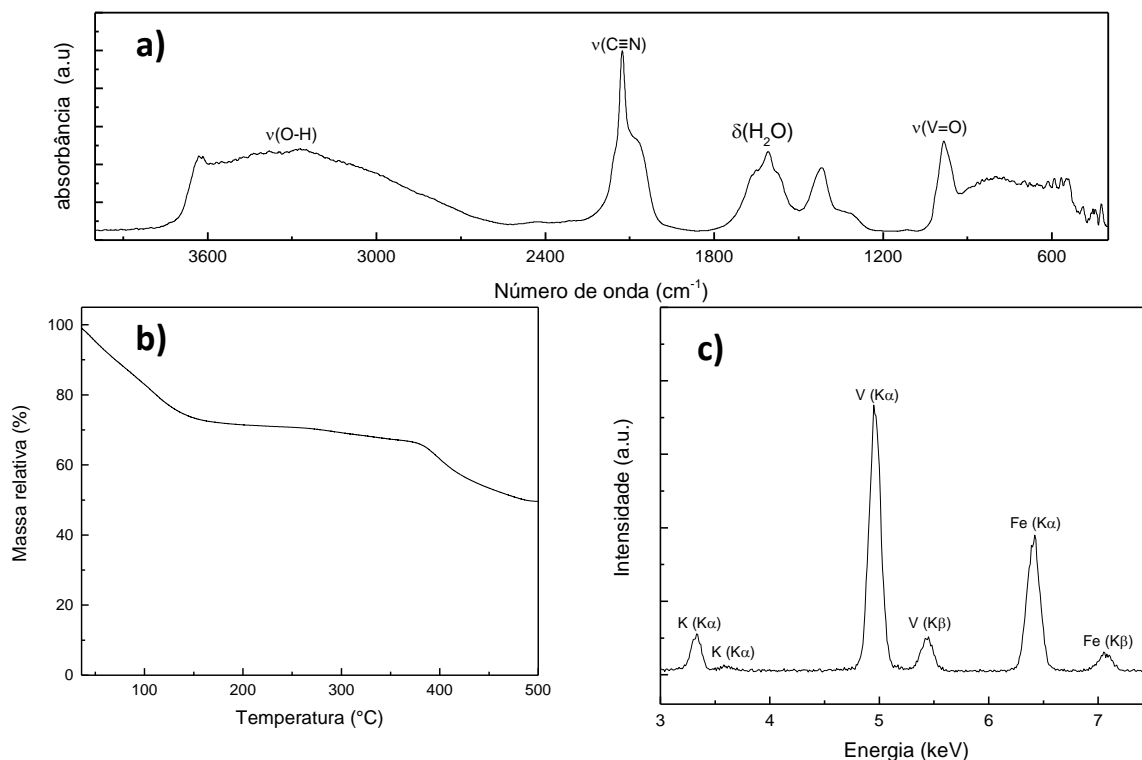


Figura 28 Resultados de caracterização da amostra de VOHCF, sendo a) espectro vibracional obtido na região do infravermelho, b) análise termogravimétrica e c) espectro de fluorescência de raios X por dispersão de energia.

O estado de oxidação do vanádio foi investigado por EELS. A relação de intensidade das bordas L_{23} de metais de transição desvia do esperado estatisticamente, $I_{L_3}/I_{L_2} = 2$, e devido ao acoplamento spin-spin depende do número de elétrons no estado final ($3d^n$) da transição.⁶⁵ Para o vanádio, a alteração desta relação de intensidade com o estado de oxidação é significativa e pode ser usada para caracterizar a valência deste metal.^{66, 67} As bordas de absorção L_3 e L_2 do vanádio estão localizadas em 516 e 523 eV, respectivamente (**Figura 29b**). Bordas com aproximadamente a mesma intensidade, como as observadas, indicam a predominância do estado V^{4+} .^{66, 67} É possível observar ainda a borda K do oxigênio localizada em 532 eV. A forma e posição desta borda depende do ambiente químico em que o oxigênio está inserido,¹⁰ e, neste caso, deve resultar da contribuição de átomos de oxigênio em diferentes ambientes na rede do material.

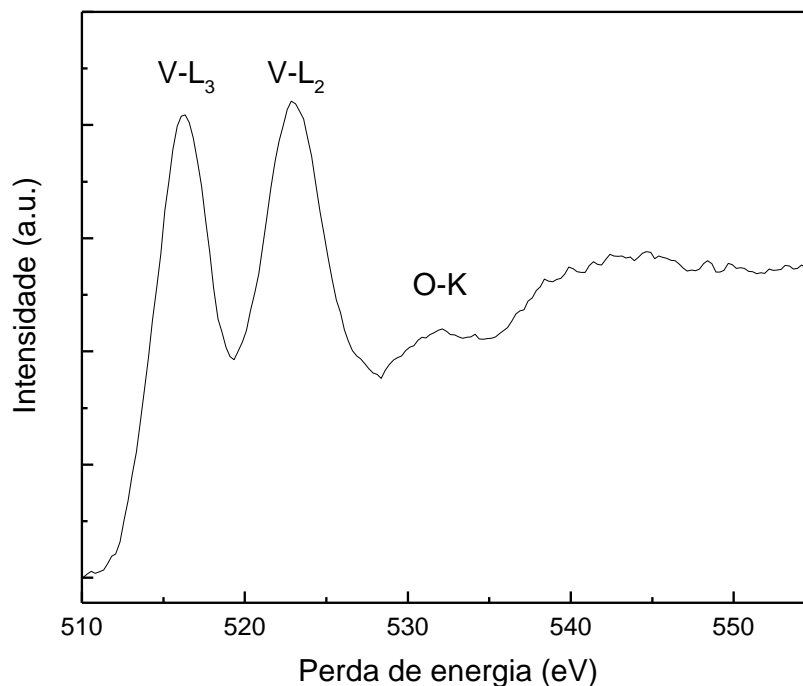


Figura 29 Espectro de perda de energia dos elétrons (ELLS) nas bordas de absorção L_{23} do V e borda K do O, adquirido para a amostra VOHCF.

5.2 Comportamento eletroquímico do CuHCF frente a inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+}

5.2.1 Potenciais de inserção por voltametria cíclica

As propriedades eletroquímicas do CuHCF frente a inserção dos íons Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} foram inicialmente caracterizadas por VC. A VC permite verificar o potencial de ocorrência de reações de eletroinserção e serve como ferramenta de avaliação preliminar no estudo de materiais aplicados a baterias. Características gerais de reversibilidade das reações e ocorrência de reações irreversíveis também podem verificadas por esta técnica. A comparação entre as voltametrias para os diferentes íons é mostrada na **Figura 30**.

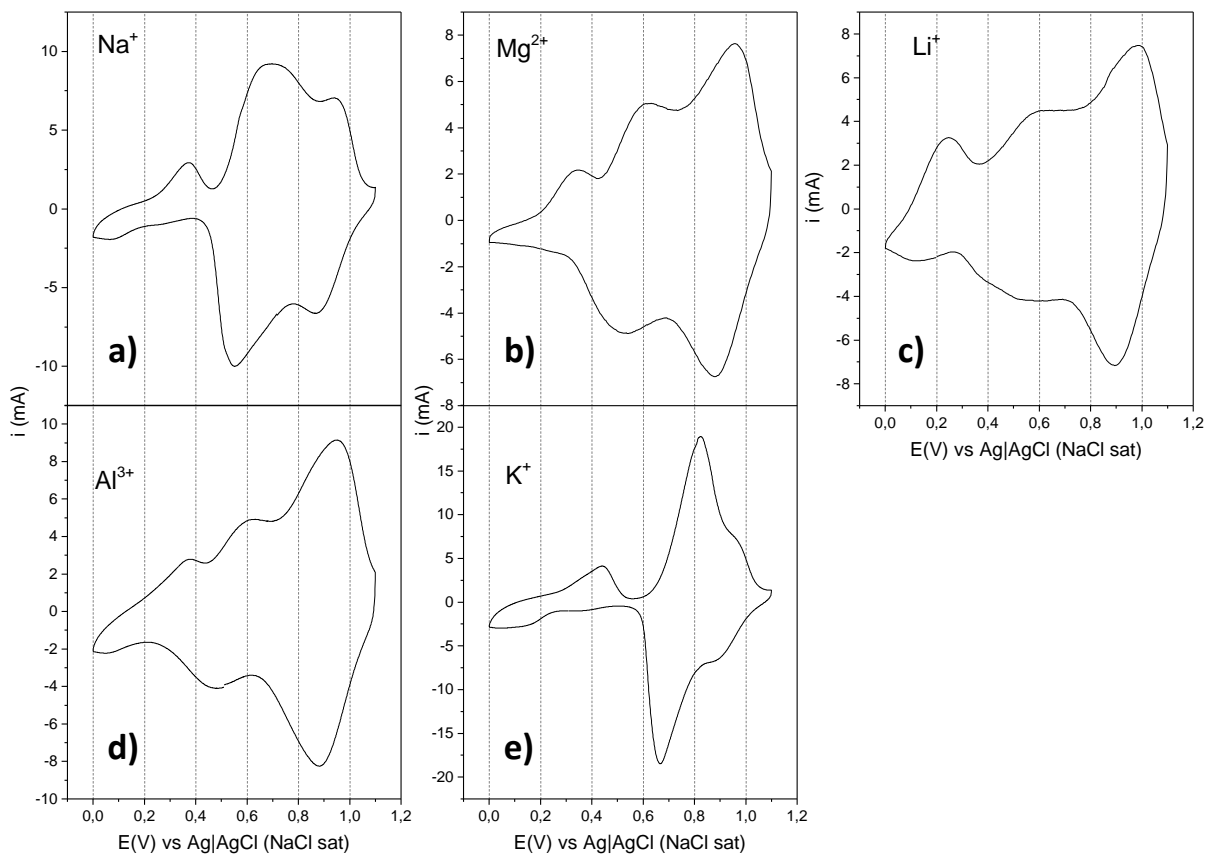


Figura 30 Voltametrias cíclicas registradas na inserção de a) Na^+ , b) Mg^{2+} , c) Li^+ , d) Al^{3+} e e) K^+ , entre 0 e 1,1 V de potencial a $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

Os gráficos mostram o primeiro ciclo registrado.

O material apresenta picos catódicos, correspondentes a processos de redução, e picos anódicos, correspondente a processos de oxidação, indicando a ocorrência de processos reversíveis demonstrados pela estabilidade das curvas após vários ciclos consecutivos. Estes picos resultam de reações de eletroinserção de cátions na rede do material. No processo de redução elétrons são transferidos para o material na interface com o carbono condutor, um centro metálico do material é reduzido e como consequência um cátion é inserido, através da interface com o eletrólito, em um sítio A disponível. A oxidação ocorre de forma inversa com elétrons sendo retirados do material e desinserção de cátions.

Os íons Na⁺ e K⁺ apresentam processos redox bem definidos centrados em 0,64 V e 0,75 V de potencial ($\frac{E_{pc}+E_{pa}}{2}$), respectivamente, além de um processo menos intenso em torno de 0,9 V. Voltamogramas similares foram obtidos para os íons Li⁺, Mg²⁺ e Al³⁺, que apresentam um processo redox centrado em torno de 0,9 V, e outro menos intenso entre 0,5 e 0,6 V. Um processo de oxidação também foi observado entre 0,2 e 0,5 V de potencial para todos os cátions.

A complexidade estrutural do composto, que contém moléculas de água intersticiais e coordenadas aos metais, vacâncias de grupos [Fe(CN)₆]ⁿ⁻ e distorções na rede, dificulta a atribuição dos picos a processos redox específicos. Para os metais alcalinos, o cobre parece não estar envolvido nas reações redox que ocorrem na faixa de potencial analisada.⁵⁹ Os dois picos de corrente observados podem, então, estar relacionados a pares Fe³⁺/Fe²⁺ em ambiente químico ou estado eletrônico diferentes, onde esses íons podem ocorrer em posições com e sem vacâncias adjacentes e em estados eletrônicos de alto e baixo spin. É possível ainda que inserção dos íons ocorra em diferentes sítios estruturais. De fato, como determinado por Ojwang, Grins *et al.*⁵⁹ o potássio ocupa duas posições distintas, 32f e 48g, ao ser inserido no CuHCF. Já na inserção de íons multivalentes, o par Cu²⁺/Cu⁺ pode também estar envolvido nas reações redox, como demonstrado por Mizuno, Okubo *et al.*⁶⁸

A diferença observada nos potenciais de inserção para os diversos cátions é geralmente correlacionada ao seu raio hidratado. Wessells, Peddada *et al.*¹⁸ mostraram que o potencial de inserção dos íons Li⁺, Na⁺, K⁺ e NH₄⁺ em CuHCF e NiHCF é inversamente proporcional ao raio de Stokes (r_s) das espécies inseridas. Em outro estudo, Yun, Pfisterer *et al.*⁸ correlacionam a energia de hidratação (E_H) do cátion de metal alcalino inserido com o potencial em que a inserção ocorre no NiHCF, maiores energias de hidratação levam a maiores potenciais de inserção. Contudo, a obtenção de voltamogramas similares para a inserção de Li⁺ (r_s = 2,39 Å E_H = -531 KJ·mol⁻¹), Mg²⁺ (r_s = 3,46 Å E_H = -1949 KJ·mol⁻¹) e Al³⁺ (r_s = 4,12 Å E_H = -4715 KJ·mol⁻¹), indica que o raio de Stokes e a energia de hidratação não são os únicos fatores que influenciam o potencial de inserção dos íons.

De fato, este potencial pode ser ainda influenciado pela natureza do íon inserido. É esperado que cátions com potenciais redox mais negativos, como o Li^+ , sejam inseridos em potenciais mais baixos, já que a inserção destes cátions desloca o nível de Fermi para níveis superiores em relação a íons com potenciais redox mais positivos como Na^+ ou K^+ . Contudo, não foi observado deslocamento significativo do pico localizado em 0,9 V de potencial. Além disso, praticamente não há diferença da posição do segundo pico de corrente, que está localizado em torno de 0,6 V para inserção de Na^+ e Li^+ .

5.2.2 Avaliação do desempenho energético, retenção de capacidade e potenciais de inserção por ciclagem galvanostática com limitação de potencial

O desempenho energético do CuHCF foi avaliado durante ciclos de carga e descarga utilizando a técnica de GCPL. As curvas de carga e descarga foram obtidas para os íons Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em várias taxas, os resultados obtidos são mostradas na **Figura 31**.

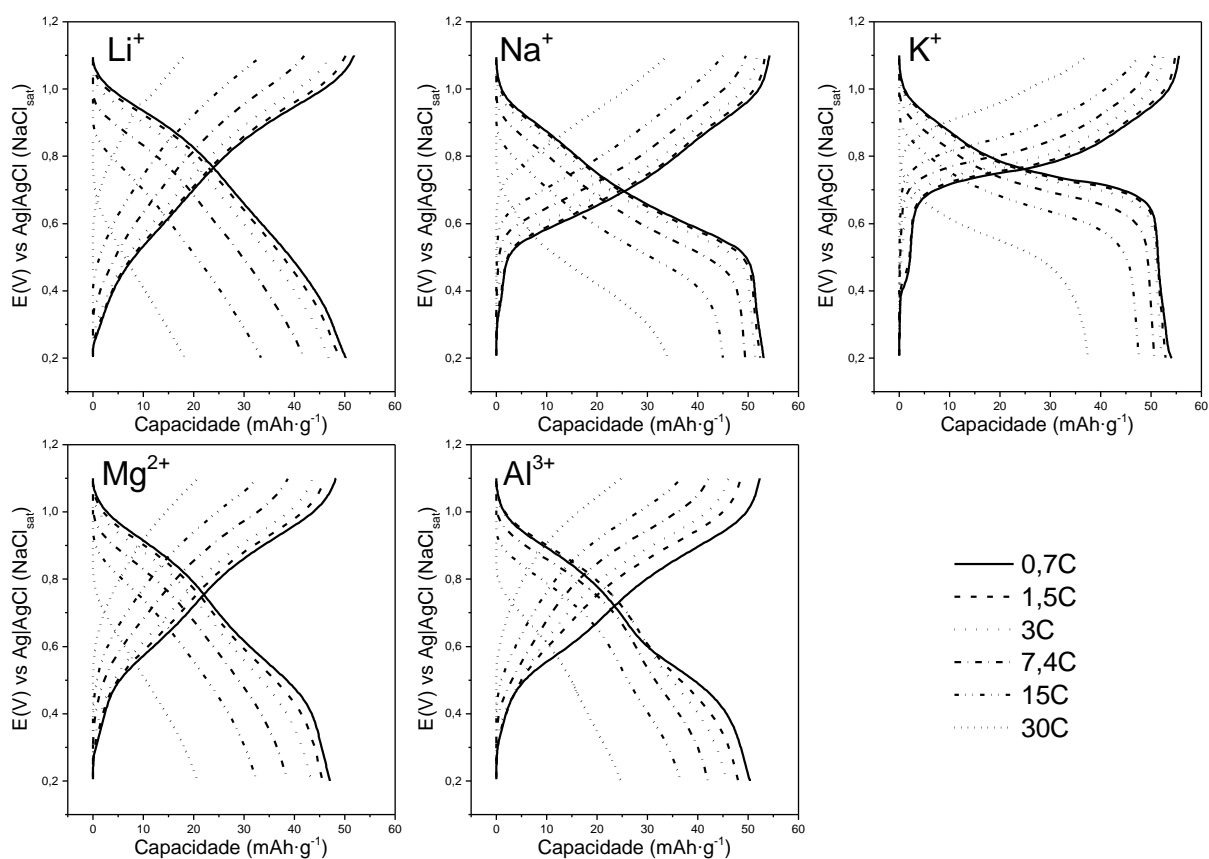


Figura 31 Curvas de carga e descarga em várias taxas obtidas na inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

O formato das curvas é similar para inserção das diferentes espécies iônicas. As reações de inserção para os íons Li^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} ocorrem em um intervalo de potencial mais amplo que para os íons Na^+ e K^+ . Na taxa de 0,7C a carga completa do material ocorre entre 1 e 0,2 V na inserção de Li^+ , já a inserção de Mg^{2+} e Al^{3+} ocorre entre 1 e 0,4 V de potencial. Para os íons Na^+ e K^+ , patamares mais bem definidos são formados, com a carga completa ocorrendo entre 1 e 0,5 V para o Na^+ e entre 1 e 0,7 V para o K^+ . Em relação ao perfil das curvas, o uso dos íons K^+ indica um melhor desempenho para aplicação em baterias, uma vez que uma menor variação de potencial é desejada de modo a reduzir a variação de potencial durante a descarga.

Os dados de capacidade em várias taxas são mostrados na **Figura 32**. Não foram observadas diferenças significativas nos valores obtidas para os diferentes íons na faixa de potencial analisada. A maior capacidade foi alcançada na inserção de K^+ ($55 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0,7 C) e a menor na inserção de Mg^{2+} ($47 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0,7 C). Essas capacidades se aproximam da teórica ($51 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), calculada considerando que apenas o ferro participa das reações redox. Observa-se pequena perda de capacidade nos primeiros ciclos, principalmente para os íons Li^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} . Contudo, a reversibilidade em taxas mais altas de carga e descarga tende a aumentar independentemente do íon inserido.

A **Figura 33** mostra a retenção de capacidade em várias taxas de descarga para cada um dos íons. O material apresenta boa retenção em taxas altas de descarga, principalmente para inserção de K^+ e Na^+ . Para o K^+ a retenção é de 96% a 3C, 93% a 7,4C e 88% a 15C; para o Na^+ é de 97% a 3C, 93% a 7,4C e 85% a 15C. Para inserção de Li^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} a capacidade se conserva relativamente bem até 7,4C, com 84%, 82% e 83% de retenção respectivamente. A 15C a retenção é de 67% para o Li^+ , 69% para o Mg^{2+} e 72% para o Al^{3+} . Devido à perda ôhmica, em taxas muito altas de descarga as capacidades caem consideravelmente, a 60C a retenção é de apenas 23% para o K^+ , 17% para o Na^+ , 15% para Mg^{2+} e Al^{3+} e 4% para o Li^+ .

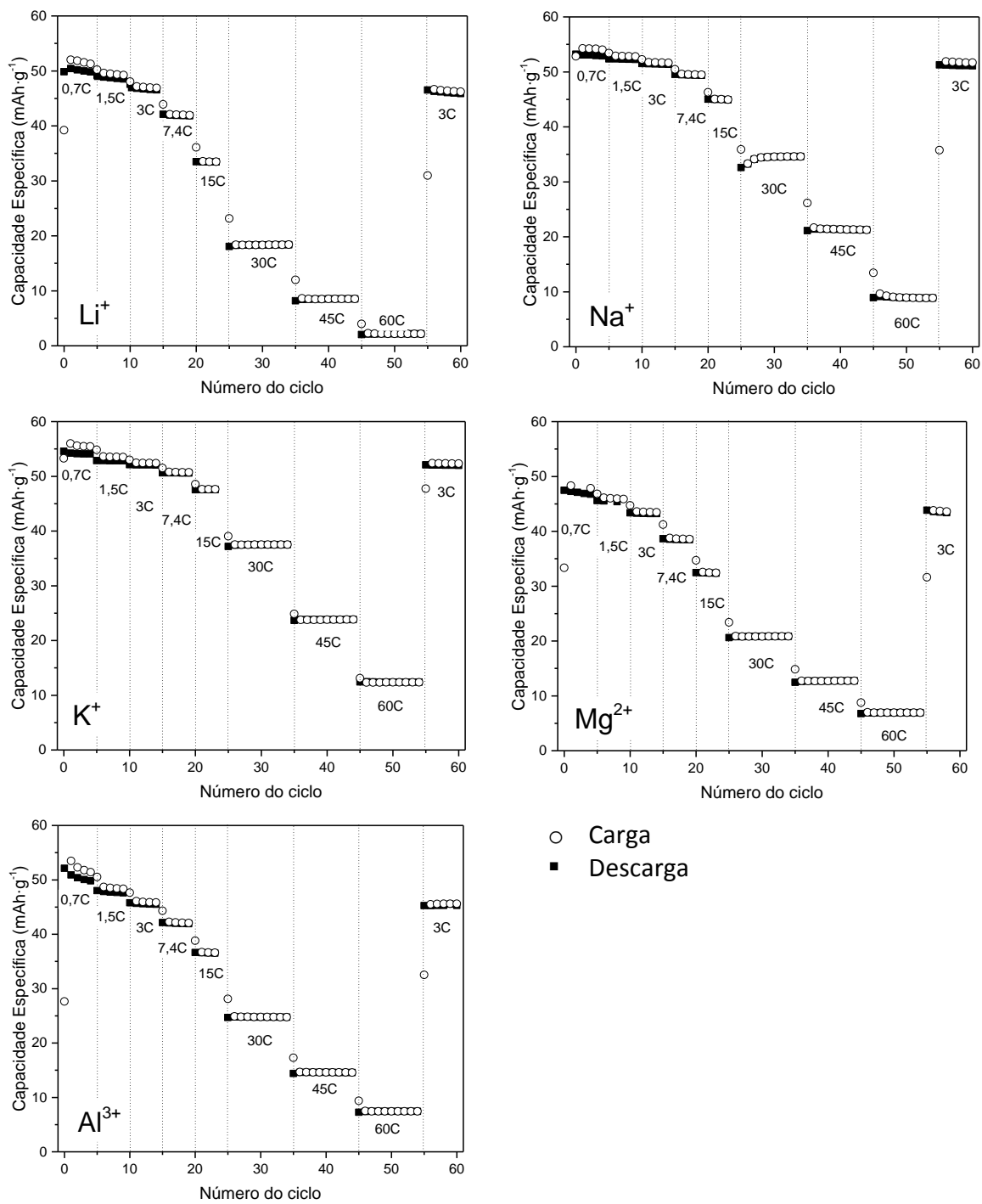


Figura 32 Comparação da capacidade específica em várias taxas de carga e descarga na inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

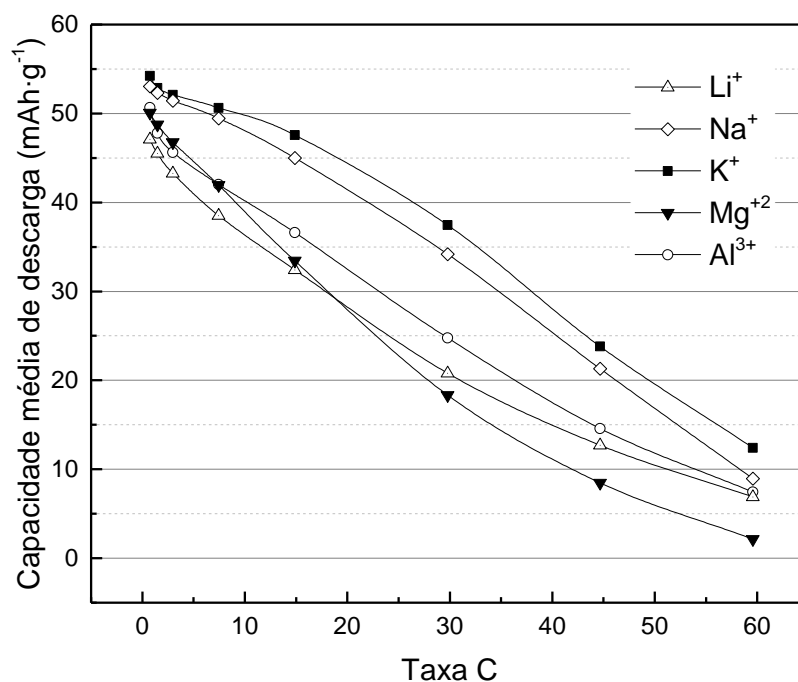


Figura 33 Retenções de capacidade médias em várias taxas de descarga na inserção de Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

Os potenciais em que as reações de inserção ocorrem foram avaliados por curvas de capacidade diferencial. Estas curvas correspondem a primeira derivada das curvas GCPL em relação ao potencial. O resultado é plotado na forma dQ/dE vs E ; tornando evidente o potencial de ocorrência das reações de inserção. As curvas de capacidade diferencial são equivalentes às curvas de VC, porém resultam de processos ocorridos no corpo do material e não só em sua superfície.

A comparação das curvas de capacidade diferencial obtidas a 0,7C, para cada um dos íons, é mostrada na **Figura 34**. De modo geral, essas curvas refletem o mesmo comportamento que as VC's. Os íons Na⁺ e K⁺ apresentam processos redox bem definidos centrados em 0,60 V e 0,74 V de potencial, respectivamente, além de um processo menos intenso em torno de 0,9 V. Novamente, curvas similares foram obtidos para os íons Li⁺, Mg²⁺ e Al³⁺, que apresentam um processo redox centrado em torno de 0,9 V, e outro menos intenso entre 0,5 e 0,6 V. Uma análise similar à da VC pode ser desenvolvida para as curvas dQ/dE e como já discutido, a atribuição de processos específicos a cada um dos pico não é trivial.

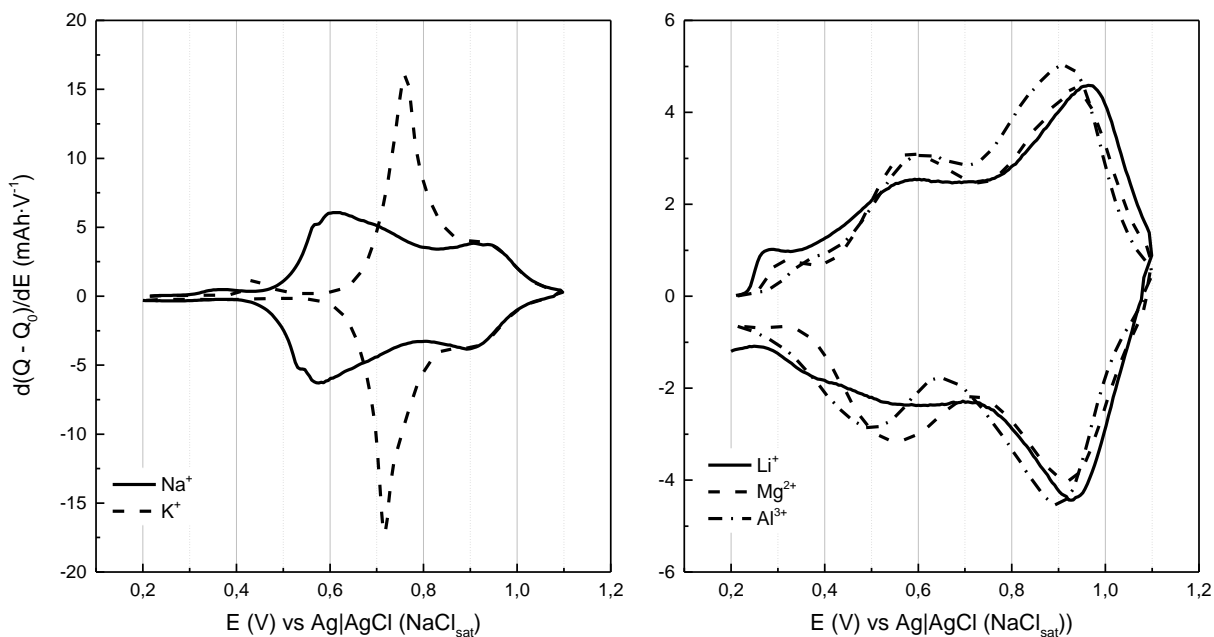


Figura 34 Curvas de capacidade diferencial calculadas para o primeiro ciclo completo de carga e descarga na inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

5.2.3 Cinética de inserção iônica

A caracterização da cinética de inserção iônica foi realizada por GITT durante a descarga do material. A **Figura 35** mostra comparativamente as curvas GITT obtidas na inserção de cada um dos íons. Nesta curva, quedas repentinas de potencial correspondem aos períodos de aplicação de corrente, em que ocorre a inserção de íons da rede do material. Quando a corrente é interrompida o material relaxa e o potencial de circuito aberto aumenta até estabilizar, completando um degrau da GITT. Uma curva de potencial termodinâmico pode ser traçada através do potencial final após relaxação, já que nestes pontos o sistema está em equilíbrio com os íons distribuídos homogeneamente na estrutura do material.

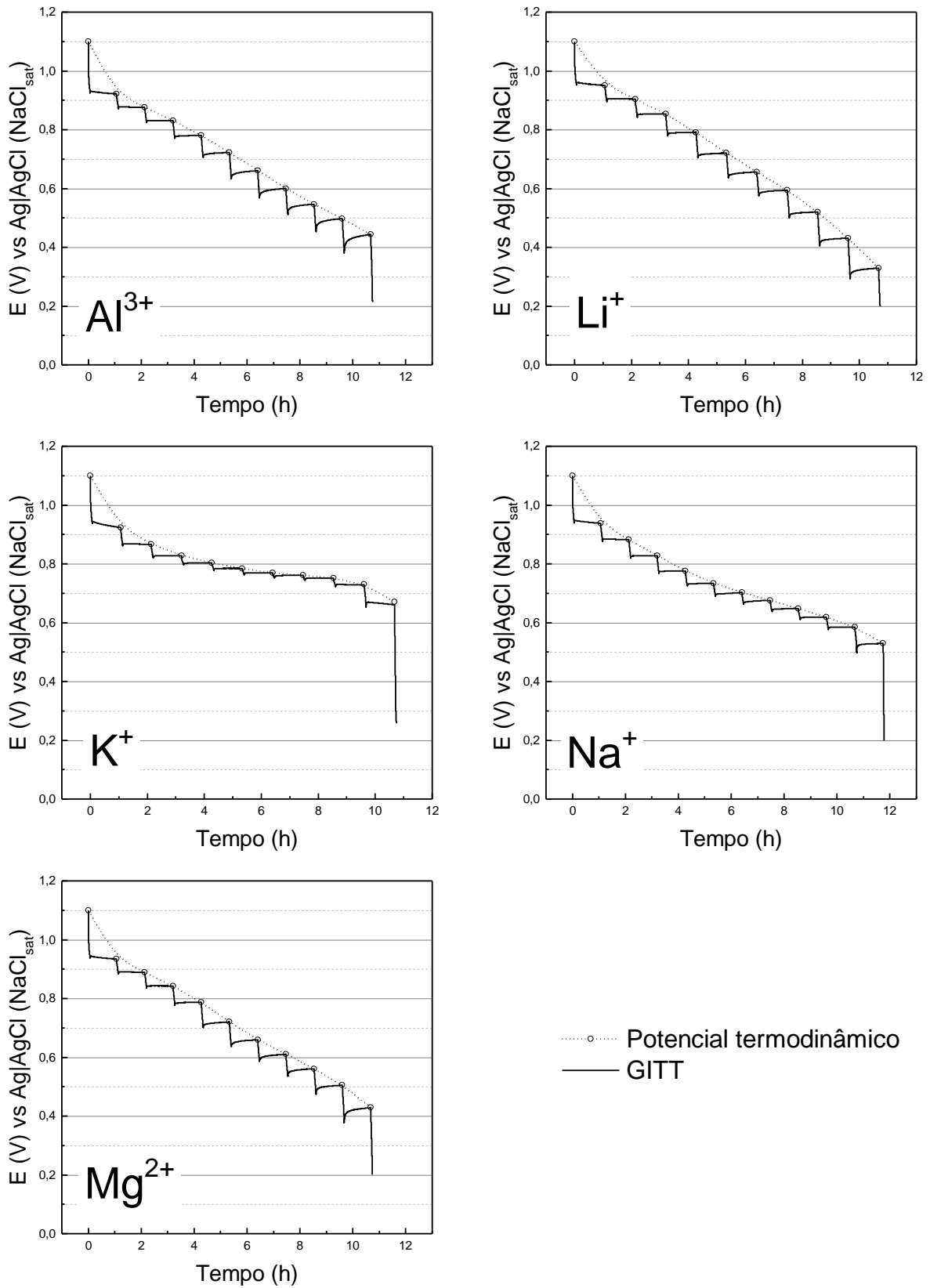


Figura 35 Potencial termodinâmico e curvas GITT obtidas na inserção de Al^{3+} , Li^+ , K^+ , Na^+ e Mg^{2+} para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

Para o cálculo dos parâmetros difusionais, as curvas de titulação foram expressas em função da quantidade de íons inseridos, x , calculados pela **Equação 1**.

$$x = \frac{I\tau M}{zmF} \quad \text{Equação 1}$$

Nessa equação, I é a corrente aplicada em ampere, τ é o tempo de aplicação da corrente em segundos, M é a massa molar do material ativo em gramas por mol, m é a massa de material ativo depositada no eletrodo em gramas, z é a carga do íon inserido, F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A curva de potencial termodinâmico em relação a quantidade de íons inseridos é mostrada na **Figura 36**. Regiões de patamares nestas curvas correspondem a processos de inserção significativos. A inserção de K^+ resulta no patamar mais bem definido, seguido pela inserção de Na^+ e Li^+ . A inserção de Mg^{2+} e Al^{3+} leva a curvas que decaem de forma mais uniforme. Menores valores de x são esperados para inserção dos íons multivalentes, Mg^{2+} e Al^{3+} , já que estes estão associados a transferência de mais de um elétron para cada íon inserido.

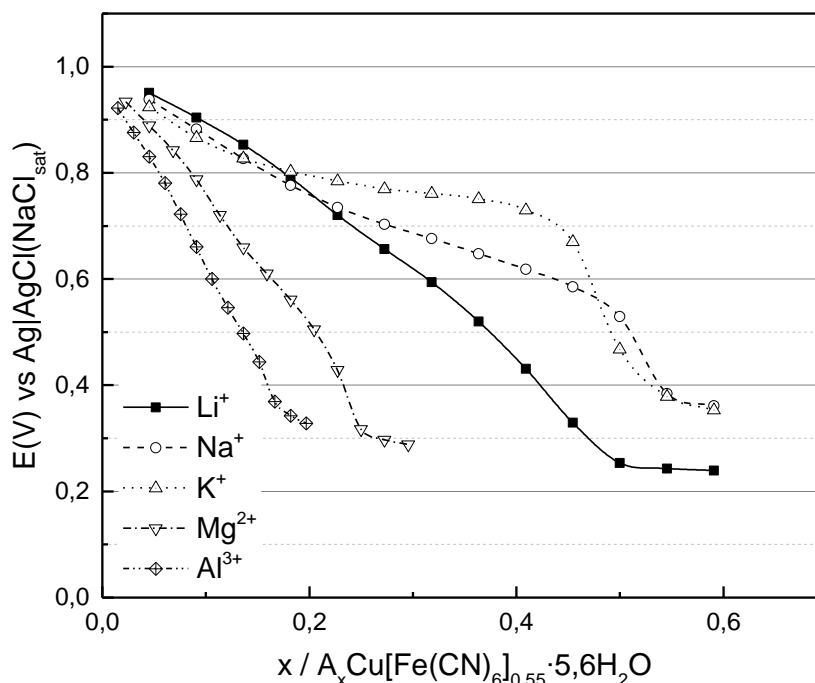


Figura 36 Curva de potencial termodinâmico em função de “ x ” para inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} para um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

Os procedimentos descritos por Weppner e Huggins^{53, 69} foram utilizados para o cálculo do coeficiente de difusão química, \tilde{D} ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), coeficiente de autodifusão ou componente de difusividade, D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), e do fator termodinâmico de intensificação, ϕ (adimensional).

O coeficiente de difusão química, \tilde{D} , se correlaciona ao transporte dos íons sob um gradiente de concentração. Segundo a primeira lei de Fick, uma espécie que possui coeficiente de difusão química \tilde{D} e que está sob o gradiente de concentração $\frac{\partial C}{\partial l}$, onde l é a distância viajada pelo íon, estará sujeita a um fluxo j no sentido oposto ao gradiente de concentração, como mostrado na **Equação 2**.

$$j = -\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial l} \quad \text{Equação 2}$$

O coeficiente de difusão química foi determinado pelas curvas GITT usando a relação mostrada na **Equação 3**. Para evitar qualquer interferência relacionada a diferenças na montagem do experimento, o mesmo eletrodo foi utilizado nas medidas, trocando apenas a solução de eletrólito. Para estabilizar o material nos diferentes eletrólitos, dois ciclos de carga foram realizados antes de cada uma das medidas. Os resultados obtidos para cada um dos íons são comparados na **Figura 37**.

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{mV_M}{MS} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_S}{\Delta E_T} \right)^2 \quad \text{Equação 3}$$

Na equação acima τ é o tempo de aplicação da corrente em segundos, m é a massa de material ativo depositada no eletrodo em gramas, V_M e M o volume e massa molar do material ativo em gramas por mol e centímetros quadrados por mol e S é a área superficial de material ativo. Os parâmetros ΔE_S e ΔE_T correspondem às variações de potencial durante o período de relaxação e de aplicação da corrente, respectivamente, como já mostrado na **Figura 17**. Para o cálculo de V_M e S foram utilizados os dados de densidade, $1,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, e área superficial, $193,05 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, obtidos em trabalho anterior realizado pelo grupo.⁴⁶

Os valores obtidos para o coeficiente de difusão química durante a inserção dos diversos íons estão na ordem de $10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e não foram observadas diferenças significativas entre os valores obtidos para cada um dos íons. Estes valores são significativamente menores que os tipicamente reportados para esta classe de materiais para este material ($10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).⁷⁰ Esta diferença pode ser explicada pelos diferentes métodos utilizados no cálculo da área superficial de material ativo. A área superficial obtida por BET é pelo menos quatro ordens de grandeza maior que a área superficial obtida pela área geométrica do eletrodo, o que resulta em um coeficiente de difusão oito ordens de grandeza menor. A área superficial de material ativo pode também ser obtida considerando a concentração de sítios ativos no eletrodo,⁷⁰ que tipicamente resulta em uma área de material ativo ainda menor. A área aqui utilizada foi determinada pelo método de BET com adsorção de N_2 , o que fornece uma área ativa mais correta, uma vez que em eletrodos do tipo compósito as partículas de material ativo se encontram dispersas numa matriz altamente porosa e que possibilita a difusão iônica por todo o eletrodo.

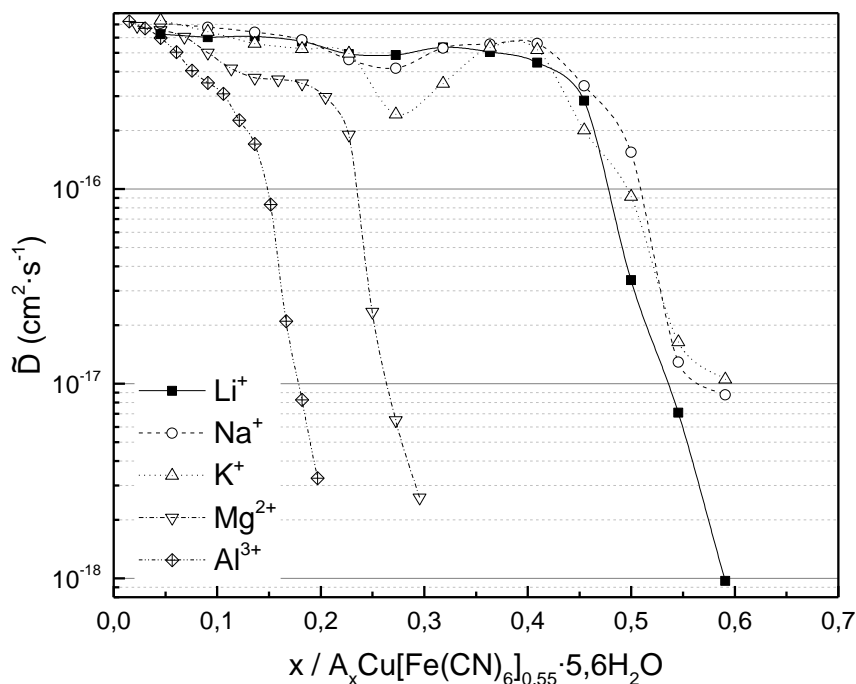


Figura 37 Coeficientes de difusão química calculados para a inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

Para inserção de íons Li^+ , Na^+ e K^+ o coeficiente de difusão química cai até $x \approx 0,45$, sobe e volta a cair. Já para os íons Mg^{2+} e Al^{3+} este coeficiente decresce de forma mais uniforme. A queda observada em \tilde{D} está associada às mudanças estruturais e eletrônicas induzidas pela introdução de íons na rede do material. Estudos adicionais são necessários para determinar como ocorrem estas mudanças e como elas influenciam na difusão dos íons no material.

Em contraste com o coeficiente de difusão química, o coeficiente de autodifusão, D , está relacionado ao movimento dos íons na ausência de um gradiente de concentração, e assim como a mobilidade iônica, reflete o movimento aleatório dos íons na estrutura do material. Este coeficiente é significativamente influenciado por parâmetros estruturais do material ativo, tais como, número de sítios disponíveis para ocupação e parâmetros de célula do material. O coeficiente de autodifusão e o coeficiente de difusão química podem ser relacionados pela **Equação 4**.⁷¹

$$\tilde{D} = D\phi \quad \text{Equação 4}$$

Nessa equação, ϕ é o fator termodinâmico de intensificação. Este fator leva em consideração o fato de que o fluxo de íons através do eletrodo pode ser intensificado, além do esperado devido ao gradiente de concentração, pelo fluxo eletrônico. Isso porque um fluxo de espécies de cargas distintas, em sentidos opostos e em diferentes velocidades através da estrutura do material irá gerar um campo elétrico interno. Este campo aumenta o fluxo das espécies mais lentas e diminui o fluxo das espécies mais rápidas afim de manter a neutralidade de carga local. Valores altos de ϕ podem aumentar significativamente o coeficiente de difusão química de condutores iônicos. O fator termodinâmico de intensificação foi calculado pela **Equação 5**.

$$\phi = \frac{xF}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} \quad \text{Equação 5}$$

Uma comparação do fator termodinâmico de intensificação obtido para cada um dos íons é mostrada na **Figura 38**. Os valores de $\phi > 1$ indicam uma intensificação do movimento iônico devido ao movimento mais rápido dos elétrons. Valores de $\phi < 1$ indicariam uma baixa mobilidade eletrônica, o que desaceleraria os íons, deixando o balanço de carga prejudicado.

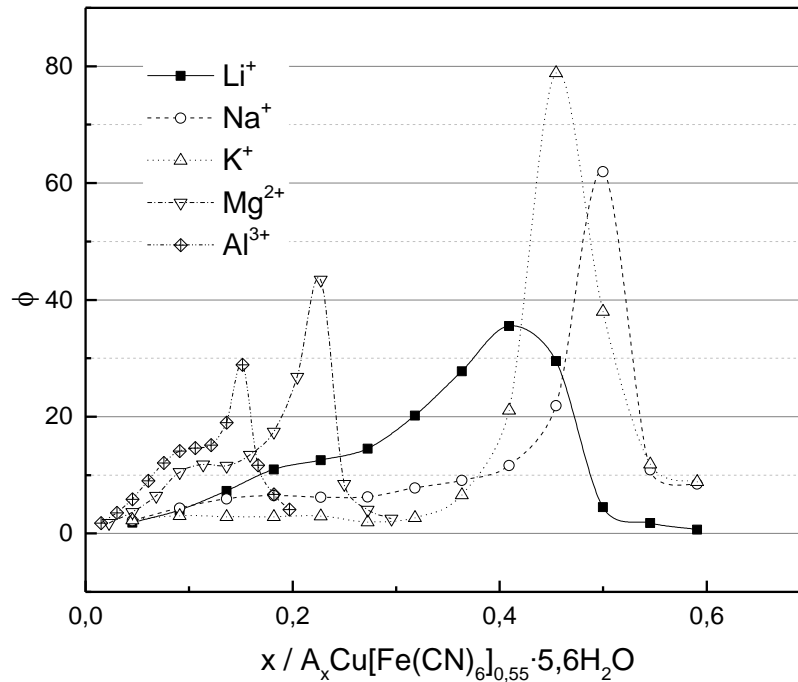


Figura 38 Fatores termodinâmicos de intensificação calculados para inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

O fator termodinâmico de intensificação por ser representado conforme a **Equação 6**.⁷¹

$$\phi = (1 - t_i) \frac{\partial \ln a_{i^x}}{\partial \ln c_{i^x}} - \sum_{j \neq i} t_j \frac{z_i}{z_j} \frac{\partial \ln a_{i^x}}{\partial c_{j^x}} \quad \text{Equação 6}$$

Esta equação apresenta dependência de fatores cinéticos: z (mobilidades iônicas eletrônicas) e t (número de transporte), e fatores termodinâmicos: x (estequiometria), e a (coeficientes de atividade das espécies iônicas e eletrônicas). A equação de Nernst mostra que o potencial é diretamente proporcional ao $\ln a_i$ e a estequiometria está relacionada à atividade dos íons no material ativo. Assim, uma grande variação de potencial com pequena variação da concentração de íons resulta em valores altos para ϕ . Contudo, estes valores podem não estar relacionados a processos de inserção iônica significativos para o material estudado, já que não ocorrem simultaneamente aos patamares de inserção. Valores de ϕ entre 2 e 80 são observados nestes patamares, o que resulta na intensificação de \tilde{D} em apenas uma ordem de grandeza.

Os valores de ϕ observados para o material são relativamente baixos se comparados a sistemas ideais que podem apresentar intensificação na ordem de centenas de unidades.⁵⁴ Isso está diretamente relacionado a condutividade eletrônica e a concentração iônica e eletrônica no material, conforme estabelecido na **Equação 7**,⁶⁹ onde μ_i é a mobilidade iônica.

$$\phi = t_e \left(1 + \mu_i^2 \frac{c_i}{c_e} \right) \quad \text{Equação 7}$$

De acordo com esta equação, fatores de intensificação altos são obtidos quando a concentração de íons (c_i) é significativamente maior que a concentração de elétrons (c_e) na estrutura do material. Contudo, c_i e c_e não devem ser muito diferentes de modo a manter o número de transferência eletrônica t_e próximo a unidade; situação favorável em semicondutores. Contudo, materiais análogos ao Azul da Prússia podem ser considerados isolantes,^{72,73} e, portanto, apresentam baixa condutividade eletrônica. A inserção iônica pode aumentar a condutividade destes materiais por processo de *hopping*. Ainda assim, é esperado que o material apresente baixo fluxo eletrônico em sua estrutura, e conseqüentemente, baixa intensificação termodinâmica.

O coeficiente de autodifusão, D , foi calculado pela equação **Equação 4** e é expresso em função de x na **Figura 39** para os diferentes íons. Os valores de D decrescem continuamente entre 10^{-16} e 10^{-18} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ com a inserção iônica. Este comportamento é comum em baterias de inserção, devido a diminuição do número de sítios disponíveis para difusão e aumento das interações eletrostáticas na rede provocado pela inserção dos íons. Além disso, a inserção iônica leva a diminuição no parâmetro de célula do material ativo.⁵⁹ Tais fatores dificultam a difusão dos íons na rede no material, causando a diminuição observada nos valores de D .

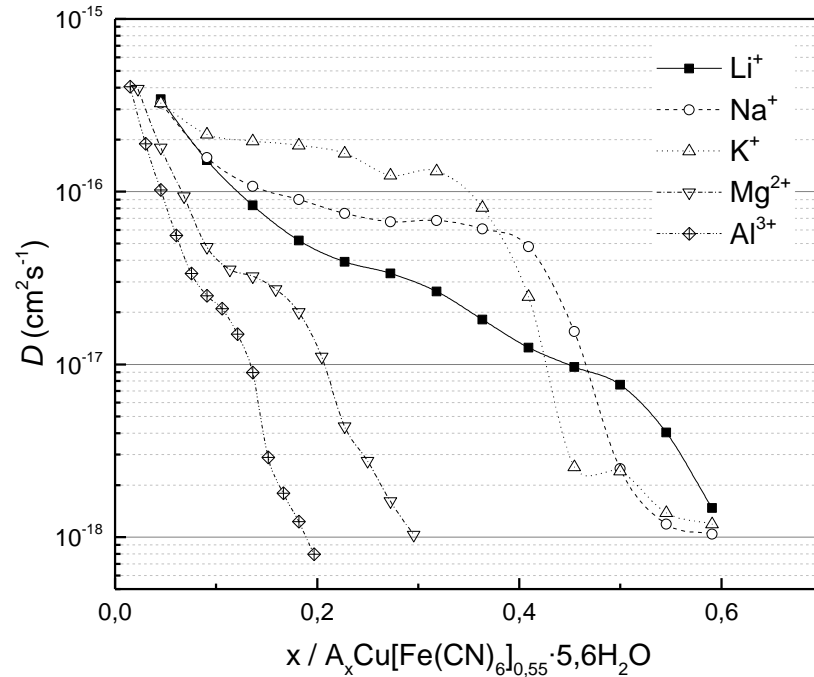


Figura 39 Coeficiente de autodifusão calculados para inserção de Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ em um eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

O coeficiente de autodifusão de uma espécie iônica em um líquido qualquer é inversamente proporcional ao raio desta espécie considerando sua esfera de solvatação (raio de Stokes). A relação entre o raio de Stokes e o coeficiente de autodifusão é expressa na equação de Stokes-Einstein, **Equação 8**,⁷⁴ onde K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e η é a viscosidade do meio.

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r_S} \quad \text{Equação 8}$$

De acordo com equação de Stokes-Einstein, espécies com menor relação carga/raio apresentam menores coeficientes de autodifusão, já que possuem maior raio de Stokes. De fato, os valores obtidos para os coeficientes de autodifusão no material apresentam a tendência esperada para os metais alcalinos, sendo $D_{K^+} > D_{Na^+} > D_{Li^+}$, na faixa central de valores de x . Entretanto, valores muito menores de $D_{Mg^{2+}}$ e $D_{Al^{3+}}$ seriam esperados caso o coeficiente de autodifusão dependesse apenas do raio de Stokes. Este comportamento é ilustrado na **Figura 40** que mostra a relação do raio de Stokes com o coeficiente de autodifusão obtido no quarto passo da GITT.^{75, 76, 77}

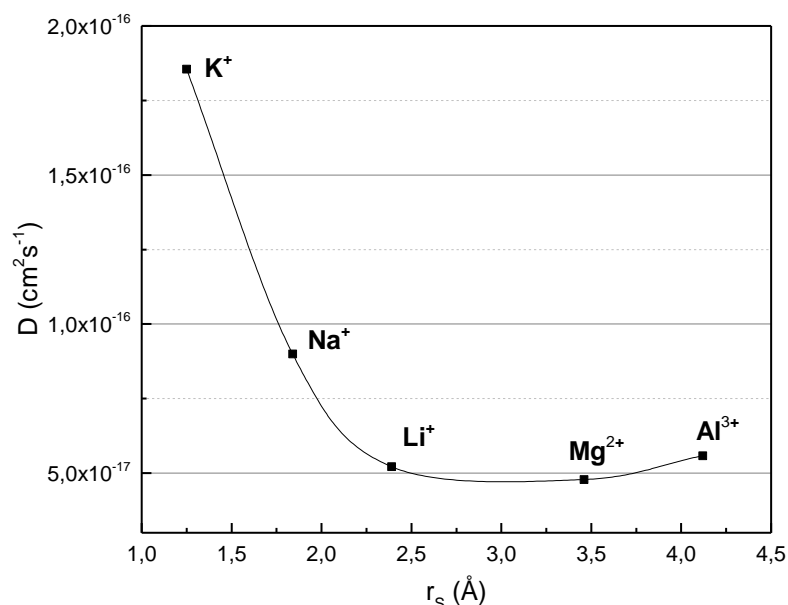


Figura 40 Comparação do coeficiente de autodifusão e raio de Stokes para Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} .

Tal comportamento pode estar relacionado a diversos fatores. Primeiramente, os íons podem perder parte de sua esfera de hidratação ao serem inseridos na rede do material, o que altera seu raio efetivo dentro da rede. Isso é esperado principalmente para os íons Li^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} , já que possuem raio hidratado consideravelmente maior que o raio da cavidade entre os sítios de inserção, estimado em 1,6 Å.⁷⁸ Esta desidratação parcial foi demonstrada por Chen, Shao *et al.*¹⁷, em que foi determinado que para o InHCF os íons Li^+ e Na^+ desidratam parcialmente e são inseridos com apenas uma molécula de água em sua esfera de hidratação, enquanto o K^+ desidrata completamente ao ser inserido.

Além disso, é importante considerar as interações eletrostáticas e químicas sofridas pelo íon na rede do material. É esperado que tais interações sejam significativamente diferentes para cada um dos íons estudados. Por isso, uma melhor forma de tratar o coeficiente de autodifusão no material é dada pela relação de Einstein-Smoluchowski, **Equação 9**,⁷⁴ onde b é a mobilidade iônica das espécies.

$$D = \mu K_B T \quad \text{Equação 9}$$

A mobilidade iônica é dependente da energia de ativação para o transporte do íon entre sítios do material,⁷¹ expressa pela equação de Arrhenius, **Equação 10**.

$$\mu = \mu^0 e^{-E_a/k_B T} \quad \text{Equação 10}$$

Essa energia de ativação pode ser influenciada, por exemplo, pela interação dos íons com moléculas de água contidas nas cavidades da rede do material. Contudo, estudos adicionais são necessários para definir como tal interação influencia a difusão iônica.

O coeficiente de autodifusão também ajuda a explicar a retenção de capacidade em altas taxas de descarga. Nesta condição, parte da perda de capacidade é originada do aumento da resistência a passagem dos íons (perda ôhmica). Assim, quanto maior a cinética de difusão iônica, menor será a resistência oferecida ao transporte do íon no material e menor será a perda de capacidade. Os resultados obtidos para inserção dos íons de metais alcalinos a 30C são compatíveis com esta análise, já que a maior retenção de capacidade é obtida para os íons com maior coeficiente de autodifusão, K^+ (69%), Na^+ (64%) e Li^+ (37%). A retenção de capacidade para os íons multivalentes também segue esta tendência com Al^{3+} (49%) e Mg^{2+} (44%). Não está claro o porquê da retenção de capacidade para o Li^+ ser consideravelmente menor em comparação aos outros cátions.

5.2.4 Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica potenciostática

A resistência de transferência de carga, R_{ct} , e a resistência geral do sistema, R , para inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} foram acompanhadas por PEIS. As medidas foram realizadas em 20 pontos diferentes durante uma varredura de potencial entre 1,1 e 0 V, durante a descarga do material. Entretanto, espectros obtidos em potenciais muito altos ou baixos podem não ser representativos de processos de inserção significantes. Por isso, para este estudo foram selecionados os espectros na região central de potenciais, em que ocorrem processos de inserção importantes. O mesmo eletrodo foi utilizado para as soluções eletrolíticas de cada um dos cátions.

Os espectros foram ajustados por um circuito de Randles modificado (**Figura 41a**), onde o elemento capacitivo, foi substituído por um elemento de fase constante (CPE) e o elemento de Warburg foi substituído por um elemento de difusão restrita modificado (M_a) que possui fase $\alpha_1\pi/2$ em baixas frequências, e é mais adequado às reações de inserção exploradas nesse trabalho. A **Figura 41b** mostra a relação da impedância (Z) com a frequência angular (ω) da onda de potencial para cada elemento do circuito.

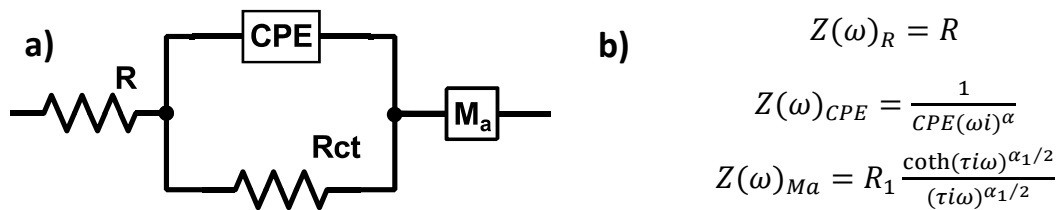


Figura 41 a) Circuito de Randles modificado e b) equações mostrando a dependência da impedância (Z) com a frequência angular (ω) da onda de potencial para cada elemento do circuito, onde $\alpha\pi/2$ é a fase do elemento, τ é uma constante de tempo e $i = \sqrt{-1}$.

A **Figura 42** contém o ajuste dos espectros, obtidos em R_{ct} mínimo, ao circuito de Randles modificado. Os dados apresentam boa concordância com o modelo proposto, não só em R_{ct} mínimo, mas em toda faixa de potencial considerada para o estudo. Em frequências mais baixas, há a formação de um semicírculo indicando predominância de processos de inserção onde ocorre transferência de carga. Em frequências mais altas os processos difusionais na rede do material predominam, formando uma linha ascendente.

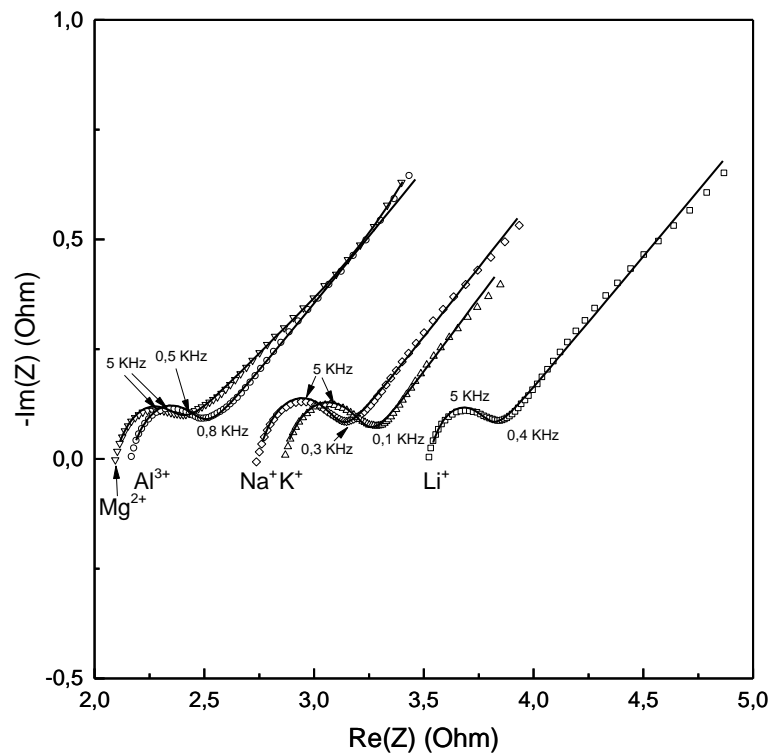


Figura 42 Diagramas de Nyquist para inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions, onde os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas cheias aos ajustes das curvas ao circuito de Randles modificado.

O valor da resistência R é aproximadamente constante com a variação de potencial (**Figura 43a**). Esse elemento está relacionado à resistência da célula, incluindo eletrólito, contatos elétricos e fios. Como a mesma célula foi utilizada nas medidas, R deve depender apenas do eletrólito utilizado. O R médio para cada um dos cátions é Mg^{2+} (2,07 ohm) < Al^{3+} (2,14 ohm) < Na^+ (2,71 ohm) < K^+ (2,82 ohm) < Li^+ (3,48 ohm). Menores valores de R são esperados para eletrólitos com maior condutividade molar (Λ_m), já que todos os eletrólitos possuem a mesma concentração. A **Equação 11**⁷⁹ mostra a relação da Λ_m com Λ_m° (condutividade molar em diluição infinita), c (concentração do eletrólito) e κ que é um parâmetro que mede a intensidade da interação entre os íons. A condutividade molar em diluição infinita, por sua vez, depende do valor da carga e mobilidade dos íons que formam o sal (z_i e μ_i), além da quantidade de íons liberada por mol de sal dissolvido (v_i) e da constante de Faraday (F).

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - \kappa c^{1/2} \text{ onde } \Lambda_m^\circ = (z_+ \mu_+ v_+ + z_- \mu_- v_-) F \quad \text{Equação 11}$$

A princípio, nitratos de cátions com maior carga tentem a formar soluções diluídas mais condutoras, pois possuem maior valor de z_+ e liberam mais íons em solução. Porém, a interação entre os íons de maior carga é maior, o que resulta em um valor de κ mais alto que pode contribuir para a diminuição da condutividade de soluções concentradas. De fato, valores menores de R foram encontrados para os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} . Porém, $\Lambda_m(Mg^{2+}) > \Lambda_m(Al^{3+})$, o que pode ser explicado pela maior interação entre os íons Al^{3+} . Dentre os cátions monovalentes, o Li^+ apresenta maior valor de R, o que pode ser justificado por sua mobilidade iônica mais baixa em relação ao Na^+ e K^+ . Já o eletrólito contendo Na^+ resultou em um valor de R menor quando comparado ao eletrólito contendo K^+ , apesar de $\mu_m(K^+) > \mu_m(Na^+)$.⁷⁹. Na prática, os valores de R irão responder a qualquer característica do sistema que influencie a condutividade da célula e não só a espécie inserida. Assim, pequenas variações de temperatura ou mau contato elétrico podem ter influenciado a medida.

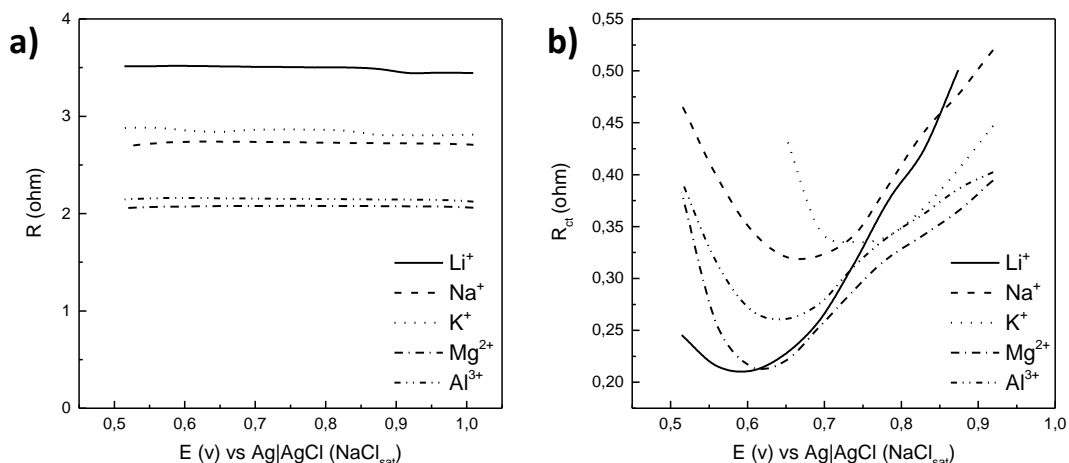


Figura 43 Dependência de a) R e b) R_{ct} com o potencial na inserção de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} em eletrodo de CuHCF em solução 1 M de nitrato dos cátions.

Uma avaliação da dependência de R_{ct} com a variação do potencial também foi realizada (**Figura 43b**). Esse elemento representa a resistência para transferência de carga na interface do eletrodo com o eletrólito durante a inserção iônica. O valor de R_{ct} apresenta um mínimo próximo a um dos picos de inserção observados nas curvas de VC e capacidade diferencial para cada um dos cátions. Este mínimo pode ser explicado pela equação **Equação 12**,^{70, 80} e está relacionado ao fato de que R_{ct} varia com a concentração das espécies oxidadas e reduzidas (C_{ox} e C_{red}) no eletrodo. O valor de R_{ct} será mínimo quando o produto entre C_{ox} e C_{red} for máximo, isso acontece quando $C_{ox}/C_{red} = 1$, ou seja, próximo ao pico de potencial onde a maior parte dos íons é inserido no material.⁷⁰

$$R_{ct} = \frac{R_g T}{z^2 F^2 A k_o C_{ox}^\gamma C_{red}^{1-\gamma}} \quad \text{Equação 12}$$

Nessa equação, baseada no modelo de Butler-Volmer, R_{ct} é também dependente da constante de velocidade (k_o) da reação de inserção, área do material ativo (A), número de elétrons envolvidos na reação (z) e temperatura do sistema (T), e R_g é a constante dos gases.

A constante de velocidade se relaciona com a energia de ativação da reação pela equação de Arrhenius ($k_o = A e^{-E_a/k_B T}$). Como $R_{ct} \propto \frac{1}{k_o}$, para íons de mesma carga, valores menores de R_{ct} são esperados para k_o mais altas, ou seja, reações de inserção com menor energia de ativação. Portanto, a partir dos dados da **Figura 43b**, para os cátions monovalentes: $E_a(\text{Li}^+) < E_a(\text{Na}^+) < E_a(\text{K}^+)$ no ponto mínimo de R_{ct} .

A resistência de inserção também se relaciona com a carga do íon inserido ($R_{ct} \propto 1/z^2$), onde espera-se que íons de maior carga apresentem menores valores de R_{ct} . Contudo, $R_{ct}(Al^{3+}) > R_{ct}(Mg^{2+})$ no ponto mínimo de R_{ct} , o que está, provavelmente, relacionado ao valor mais alto de k_o para o Mg^{2+} . De acordo com o modelo de transferência de carga de Marcus,⁸¹ energia de ativação está ligada a energia de reorganização do sistema que pode ser influenciada, por exemplo, pela variação na energia de desidratação para inserção dos diferentes cátions e pela interação eletrostática do íon no retículo cristalino do material. Contudo é preciso cuidado ao analisar os dados, já que os espectros PEIS são extremamente sensíveis a diversos fatores além da espécie inserida, e assim como no caso de R, pequenas variações de temperatura ou mau contato elétrico podem influenciar a medida de R_{ct} .

Estudos explorando diversos aspectos da técnica PEIS foram realizados para este trabalho, porém os resultados obtidos foram insatisfatórios e não serão reportados. Um dos aspectos explorados foi a relação entre a admitância de transferência de carga (Y_{ct}), temperatura e a energia de ativação de inserção para os diversos íons. Os resultados obtidos nessas medidas variaram consideravelmente, e não apresentaram relevância estatística. Espera-se, em estudos futuros, a realização de novos experimentos com um maior controle na fabricação dos eletrodos e montagem das células. Isso poderia diminuir ou eliminar fatores que influenciam na obtenção dos espectros, possibilitando a determinação da energia de ativação para inserção de cada um dos íons. Estudos teóricos para modelar a inserção dos diferentes cátions também devem ser realizados para complementar os dados experimentais a fim de explicar as diferenças observadas na tendência de R_{ct} e E_a .

5.3 Comportamento eletroquímico do CuHCF em meio fortemente ácido

Íons hidrônio e hidroxila podem estar naturalmente presentes na rede de hexacianometalatos ajudando a equilibrar carga nesses materiais.^{59, 62, 63} A presença destes íons em solução é conhecida por interferir nas reações de carga e descarga do Azul da Prússia em meio aquoso.⁸² Além disso, a inserção e desinserção de íons hidrônio pode ocorrer simultaneamente a inserção de outros cátions.⁸³

Neste trabalho, é demonstrada a possibilidade de operação do CuHCF em solução 1 M de Na_2SO_4 contendo ácido sulfúrico em concentrações tão altas quanto 6 M. O desempenho energético do material em meio puramente ácido também foi explorado e é reportado pela primeira vez na literatura. Notavelmente, nessa condição, a retenção de capacidade em altas taxas é consideravelmente superior que a obtida para os íons metálicos em $\text{pH} = 2$. Este resultado constitui uma importante etapa para o desenvolvimento de baterias de carregamento rápido.

5.3.1 Avaliação do desempenho energético do CuHCF em Na_2SO_4 e H_2SO_4

O desempenho energético do CuHCF foi avaliado durante ciclos de carga e descarga em soluções contendo Na_2SO_4 1 M e H_2SO_4 em concentrações variando de 1 a 6 M. As curvas obtidas a uma taxa de aproximadamente 0,7C para cada uma das concentrações de ácido são mostradas na **Figura 44**.

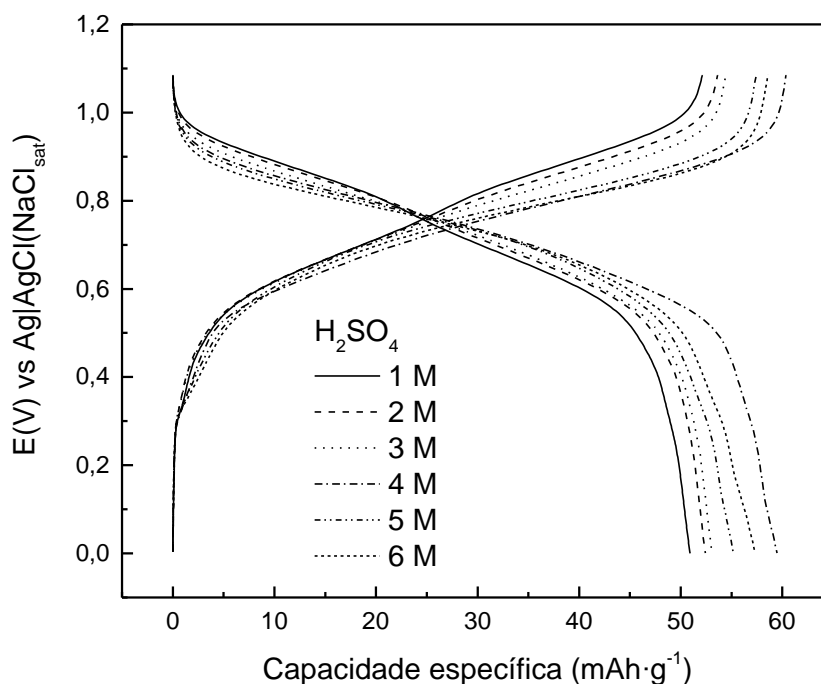


Figura 44 Curvas de carga e descarga para um eletrodo de CuHCF em soluções de Na_2SO_4 1 M e H_2SO_4 de 1 a 6 M. As curvas correspondem ao primeiro ciclo completo de carga e descarga a 0,7C.

As curvas apresentam forma compatível com inserção e desinserção de cátions da rede do material, com queda suave do potencial até atingir a saturação durante descarga e aumento suave do potencial durante a carga. As capacidades de descarga encontradas variam entre aproximadamente $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ para as concentrações mais altas de ácido e $53 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ para concentração mais baixa (1 M). A carga ou descarga completa do material ocorre entre 1 e 0,5 V. Para concentração de 6 M de ácido apenas um patamar de inserção é observado, em torno de 0,8 V, conforme a concentração de ácido diminui, ocorre a formação de dois patamares de inserção em torno de 0,9 V e 0,7 V.

A formação de dois patamares de inserção nos eletrólitos com menor concentração de ácido é evidenciada pelos picos das curvas de capacidade diferencial na **Figura 45**. O aumento da concentração de ácido no eletrólito leva a junção desses dois patamares. Esta mudança de comportamento está, provavelmente, relacionada a maior influência do próton em soluções mais concentradas de ácido.

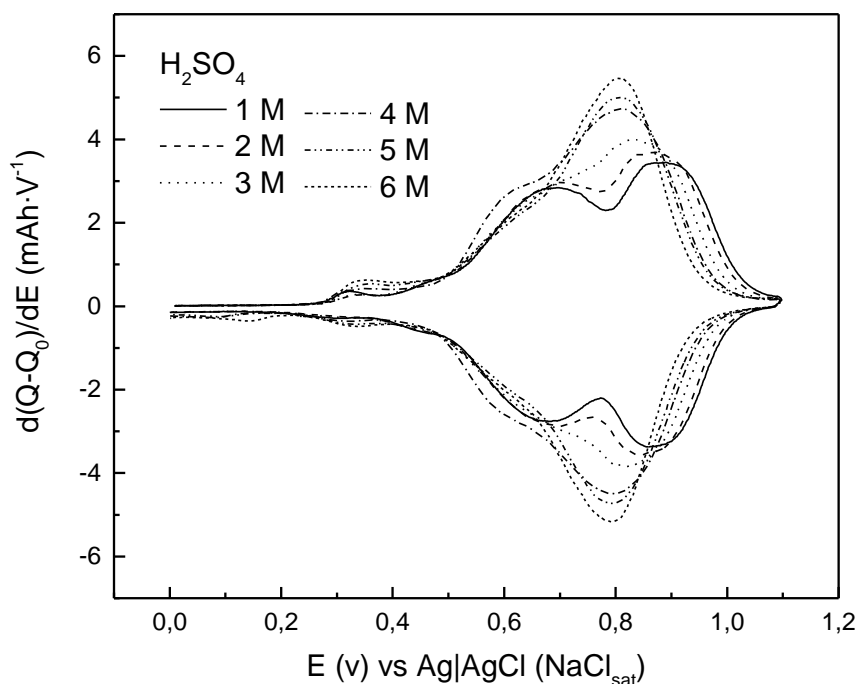


Figura 45 Curvas de capacidade diferencial calculadas para o primeiro ciclo completo de carga e descarga a 0,7C para um eletrodo de CuHCF em soluções de Na_2SO_4 1 M e H_2SO_4 de 1 a 6 M.

A variação da capacidade obtida nas taxas de 0,7 a 60C para cada uma das concentrações de ácido é mostrada na **Figura 46**. É possível observar a boa reversibilidade das reações em todas as concentrações de ácido e nas diversas taxas.

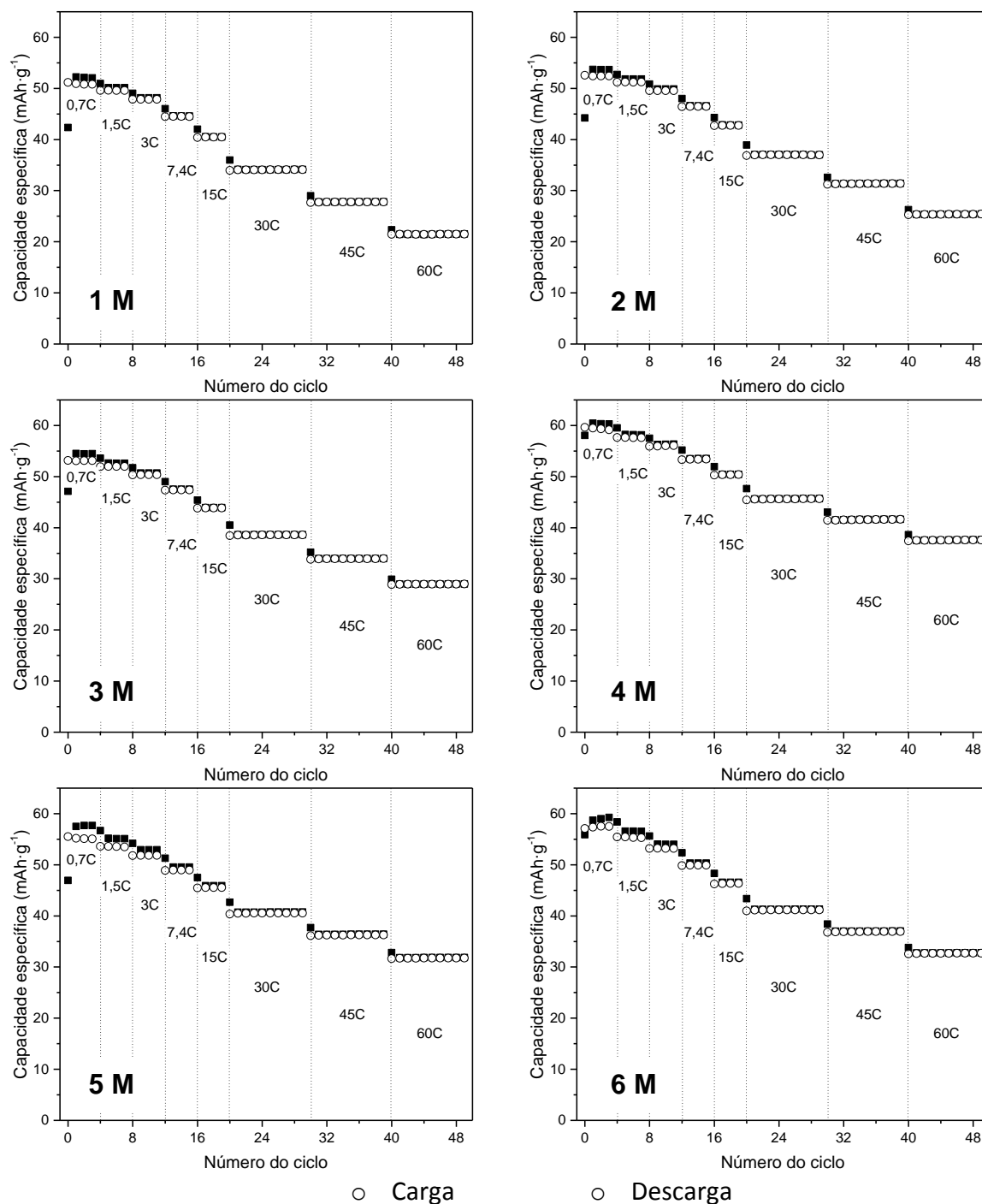


Figura 46 Comparação da capacidade específica em várias taxas de carga e descarga obtidas para um eletrodo de CuHCF em soluções de Na₂SO₄ 1 M e H₂SO₄ de 1 a 6 M.

A retenção de capacidade em várias taxas de descarga para as soluções de concentração 1 a 6 M de ácido é mostrada na **Figura 47**. De forma geral, melhores retenções de capacidade foram encontradas para soluções mais concentradas de ácido. Na taxa de descarga de 60C o material apresenta retenção de 57% em solução 6 M de ácido e 42% em solução 1 M. Um desvio foi observado para solução 4 M, que apresenta retenção de 63% a 60C. Este resultado é consideravelmente superior ao observado na inserção dos outros cátions em pH = 2. Para o Na^+ , por exemplo, a retenção foi de apenas 17% a 60C.

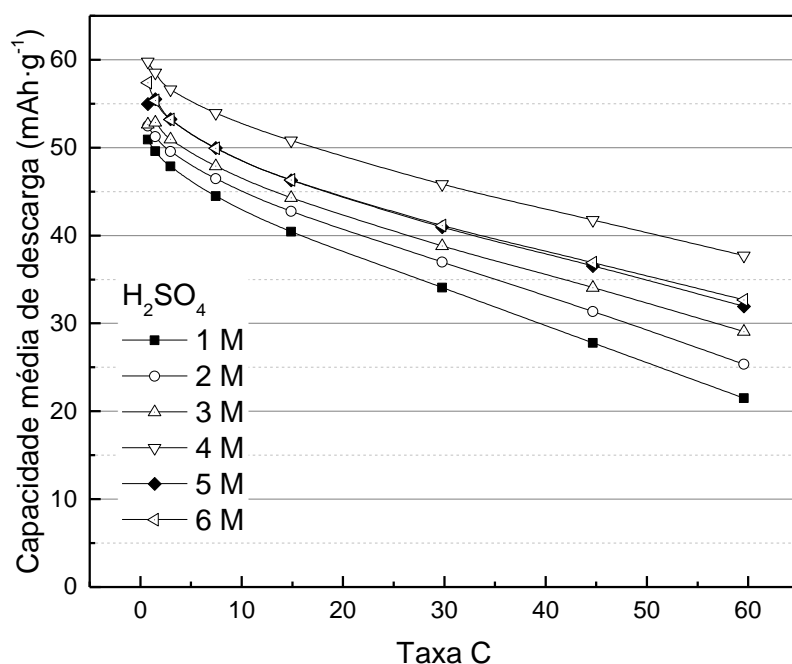


Figura 47 Retenções de capacidade médias em várias taxas de descarga para um eletrodo de CuHCF em soluções de Na_2SO_4 1 M e H_2SO_4 de 1 a 6 M.

Esta alta retenção de capacidade pode ser explicada pela transferência de carga via “mecanismo de Grotthuss”. De acordo com este mecanismo, a difusão de prótons em meio aquoso ocorre por transporte de prótons via ligações de hidrogênio. Isso faz com que a mobilidade do H^+ em meio aquoso ($36,23 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) seja consideravelmente maior que a de íons de metais alcalinos ($5,19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ para o sódio).⁷⁹ Devido ao alto conteúdo de água no material, há a formação de uma rede 3D de ligações de hidrogênio, o que permite a difusão de prótons através material via mecanismo de Grotthuss.⁸⁴ A atuação deste mecanismo é reforçada pelo aumento na retenção de capacidade com o aumento da concentração de ácido onde a inserção de íons H^+ pode ocorrer de maneira mais considerável.

5.3.2 Avaliação do desempenho energético do CuHCF em H₂SO₄ puro

O desempenho energético do CuHCF também foi avaliado durante ciclos de carga e descarga em soluções puramente ácidas contendo H₂SO₄ em concentrações variando de 1 a 4 M. As curvas obtidas a uma taxa de 0,5C para cada uma das concentrações de ácido são mostradas na **Figura 48**. Até onde se tem conhecimento, o comportamento do CuHCF em meio puramente ácido ainda não foi descrito na literatura.

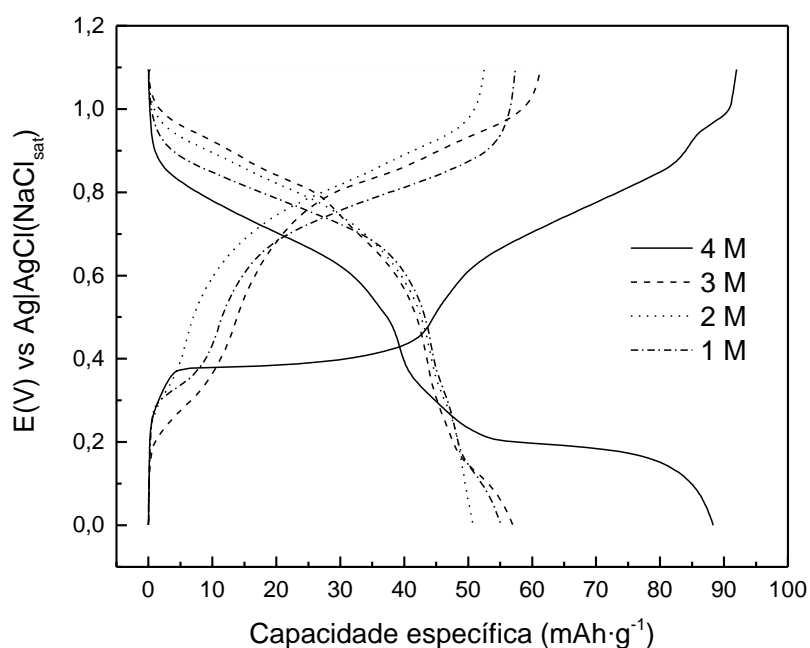


Figura 48 Curvas de carga e descarga a para um eletrodo de CuHCF em solução de H₂SO₄ 1 a 4 M. As curvas correspondem ao primeiro ciclo completo de carga e descarga a 0,5C.

As curvas obtidas em ácido sulfúrico 1 a 3 M apresentam forma compatível com inserção e desinserção de cátions da rede do material. As capacidades de descarga encontradas para o material quando ciclado em eletrólitos nessa faixa de concentração variam entre 51 e 57 mAh·g⁻¹. Porém, na ciclagem em 4 M o material apresenta um novo evento entre 0,4 e 0,2 V. Este evento, ao contrário do que foi tipicamente observado para este material, tem o perfil de uma transição de primeira ordem, em que um patamar bem definido é formado.⁷¹ Isso indica que o material sofre uma transição de fase durante a inserção iônica em baixo potencial para esta concentração de ácido. Este evento resulta em um aumento considerável da capacidade específica do material que chega a 88 mAh·g⁻¹ durante a descarga a 0,5C. Tal capacidade indica que os processos redox sofridos pelo material envolvem oxirredução do Cu.

As curvas de capacidade diferencial para as concentrações 1 a 3 M são mostradas na **Figura 49a**. Assim como o observado para o eletrólito contendo Na_2SO_4 , o aumento da concentração de ácido no eletrólito leva a junção dos picos redox. Em H_2SO_4 1 M o material apresenta dois picos principais centrados em 0,94 e 0,83 V, além de um processo menos significativo em 0,7 V. Em solução 2 M de ácido os picos deslocam para 0,90 e 0,81 V e em 3 M apenas um pico principal é observado centrado em 0,82 V. Além disso, foram observados picos menos pronunciados em torno de 0,25 V de potencial para todas essas concentrações.

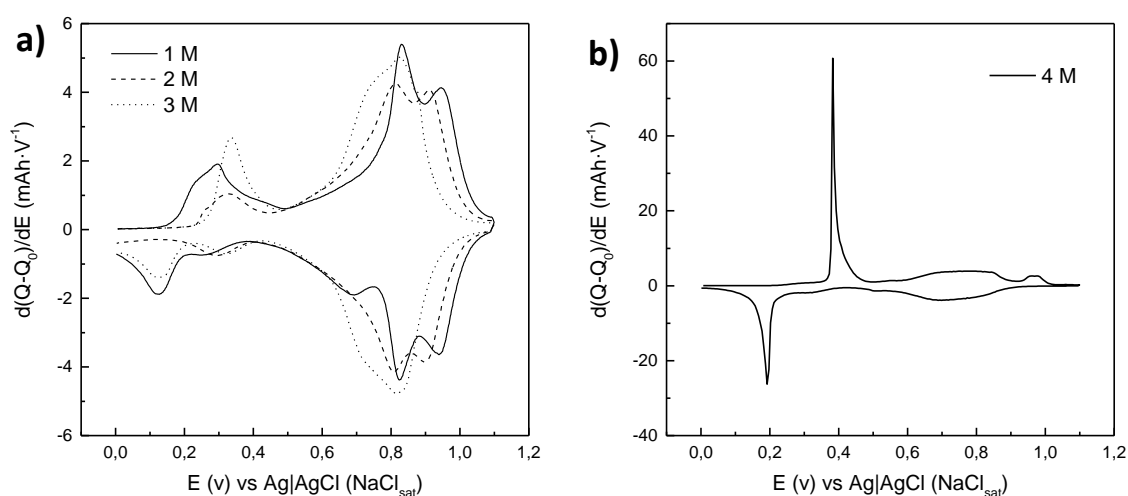


Figura 49 Curvas de capacidade diferencial calculadas para o primeiro ciclo completo de carga e descarga a 0,5C de um eletrodo de CuHCF em soluções de H_2SO_4 a) 1 a 3 M e b) 4 M.

A curva de capacidade diferencial obtida em ácido 4 M é mostrada na **Figura 49b**. Neste caso, um processo redox menos significativo se estende de 0,60 a 0,90 V de potencial. O pico principal está centrado em 0,29 V e corresponde, provavelmente, a um evento redox acompanhado de uma transição de fase do material. Estudos adicionais devem ser realizados a fim de determinar quais as fases envolvidas nesta transição.

O CuHCF apresenta boa retenção de capacidade em H_2SO_4 em concentrações de 1 a 3 M, como mostrado na **Figura 50a**. Na taxa de descarga de 120C ($7,2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$) o material apresenta retenção de 53% em solução 1 e 3 M de ácido e de 60% em solução 2 M. Na ciclagem em H_2SO_4 4 M a capacidade cai consideravelmente com o aumento da taxa e é de apenas 13% a 120C (**Figura 50b**).

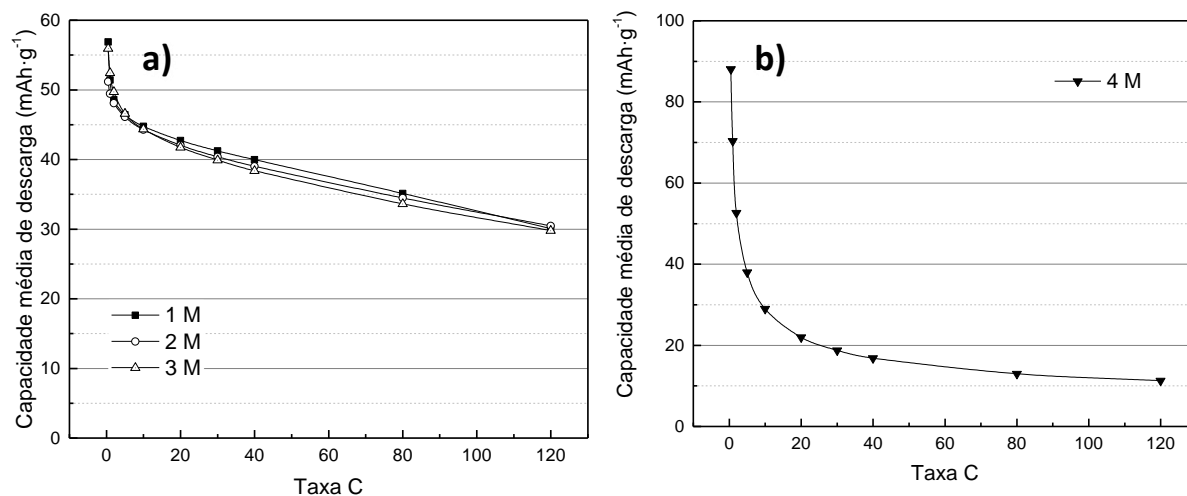


Figura 50 a) Retenções de capacidade médias em várias taxas de descarga para um eletrodo de CuHCF em H₂SO₄ 1 a 3 M e b) 4 M.

Estes resultados evidenciam que o mecanismo das reações de carga/descarga observados a 1, 2 e 3 M de H₂SO₄ são consideravelmente diferentes dos observados em 4 M. O próprio perfil da curva de capacidade diferencial evidencia este processo, mas a retenção de capacidade é outra evidencia mais significativa. A provável reação de transição de fase de primeira ordem observada em 4 M (processo redox centrado em 0,29 V) apresenta uma cinética mais lenta que a das reações observadas em 1, 2 e 3 M (processos redox em torno de 0,9 V). Usualmente, transições de fase tornam a cinética de inserção/desinserção mais lenta e diminuem a retenção em altas taxas. Apenas no caso do composto LiFePO₄ observa-se uma boa retenção devido a um mecanismo de difusão conhecido como “cascata de dominós”,⁸⁵ que permite que a transição de fase ocorra em altas taxas. Nos eletrólitos 1, 2 e 3 M acredita-se que o processo de inserção/desinserção ocorra naturalmente através de uma formação de solução sólida (sem patamar definido) com elevada cinética de transporte dos prótons devido ao “mecanismo de Grotthuss”, anteriormente citado.

5.3.3 Cinética de inserção em ácido puro

A caracterização da cinética de inserção em meio puramente ácido foi realizada por medidas de voltametria cíclica. As medidas foram realizadas em ácido sulfúrico 1 M com velocidade de varredura variando de $0,02 \times 10^{-3}$ a $80 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. A **Figura 51** contém as curvas obtidas na faixa

de velocidade que varia de $0,4 \times 10^{-3}$ a $1 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Assim como nas curvas de capacidade diferencial, é possível observar três picos principais próximos a 0,9, 0,8 e 0,7 V, além de um pico pouco intenso em torno de 0,25 V.

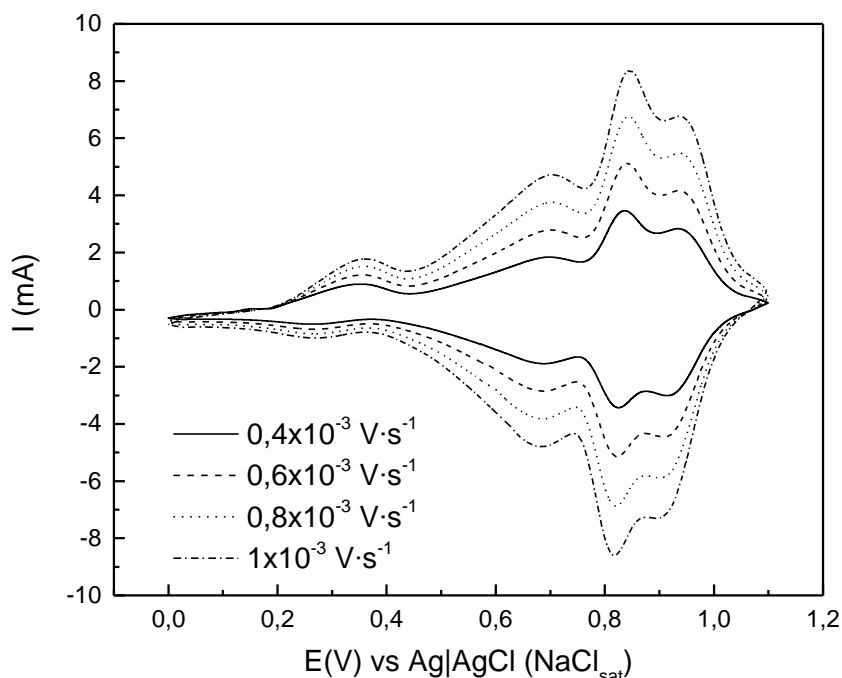


Figura 51 Voltamogramas adquiridos para um eletrodo de CuHCF em H_2SO_4 1 M com velocidade de varredura variando entre $0,4 \times 10^{-3}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dependendo do comportamento cinético do sistema, a intensidade do pico de corrente (I_p) pode ser diretamente proporcional a velocidade de varredura (v) ou a raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$).⁵² Quando não há desenvolvimento de um gradiente de concentração iônica na superfície do eletrodo, I_p é diretamente proporcional a v . Neste caso a velocidade com que os cátions são inseridos no material é limitada pelo transporte iônico no eletrólito.⁸⁶ Em contraste, quando I_p é proporcional a $v^{1/2}$ a velocidade de inserção é limitada pela difusão dos íons no material e um gradiente de concentração se desenvolve na superfície do eletrodo. A dependência de I_p pode ser determinada conforme **Equação 13**, onde a é uma constante e b determina a dependência em v ou $v^{1/2}$.

$$I_p = av^b$$

Equação 13

Os valores de I_p no pico de corrente anódico de maior intensidade foram plotados, utilizando a **Equação 13** linearizada, na **Figura 52a**. Na **Figura 52b** a primeira derivada dessa equação foi calculada de forma a obter os valores de b no eixo y do gráfico. É possível observar que em baixas velocidades de varredura, até aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, os valores de b variam em torno de 1. Logo, a inserção é limitada pelo transporte iônico no eletrólito e I_p é diretamente proporcional a v . Logo em seguida, os valores de b decrescem e se aproximam de 0,5. Isso indica que para velocidades de varredura maiores que $1 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ I_p é dependente de $v^{1/2}$ e a inserção iônica é limitada pela difusão dos íons no material.

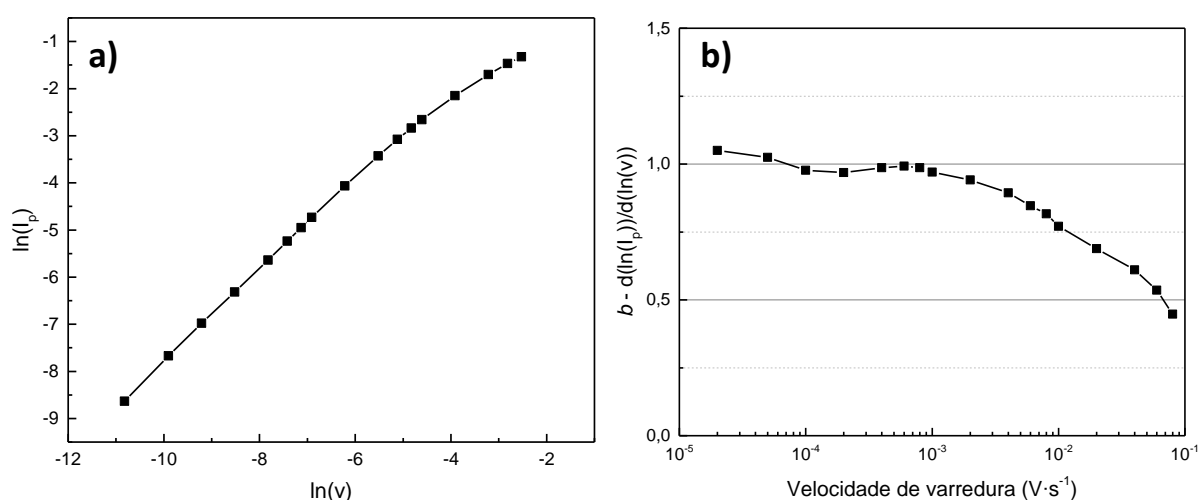


Figura 52 a) Linearização da curva dos valores de corrente no pico de potencial principal vs velocidade de varredura e b) valores de b obtidos pela derivada da curva em (a) para um eletrodo de CuHCF em H_2SO_4 1 M com velocidade de varredura variando entre $0,02 \times 10^{-3}$ a $80 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Este comportamento está, provavelmente, relacionado à rápida cinética de inserção de íons H^+ no material. Em velocidades de varredura mais baixas, os íons são inseridos rápido o bastante para evitar o desenvolvimento de um gradiente de concentração iônica na superfície do eletrodo. Conforme a velocidade de varredura aumenta, os íons são transportados mais rapidamente no eletrólito e se acumulam na superfície do eletrodo, permitindo que um gradiente de concentração iônica se desenvolva. Neste caso, o coeficiente de difusão química (\tilde{D}) pode ser determinado pela equação de Randles-Sevcik (**Equação 14**).⁵²

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A \tilde{D}^{\frac{1}{2}} C_{\text{H}^+} v^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 14}$$

Nessa equação, F é a constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante dos gases ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta, n é o número de elétrons envolvidos no processo, C_{H^+} é a concentração de cátions inseridos no eletrodo (estimado em $3,1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, utilizando a **Equação 1** e o volume de célula do material $\sim 10 \text{ \AA}^3$) e A é a área superficial de material ativo (cm^2). A **Figura 53** mostra a regressão linear da porção de I_p dependente em $v^{1/2}$. O coeficiente angular da reta, $1,07 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$, foi utilizado para determinar \tilde{D} em $2,25\times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Este coeficiente é uma ordem de grandeza maior que o obtido para os outros cátions analisados neste trabalho.

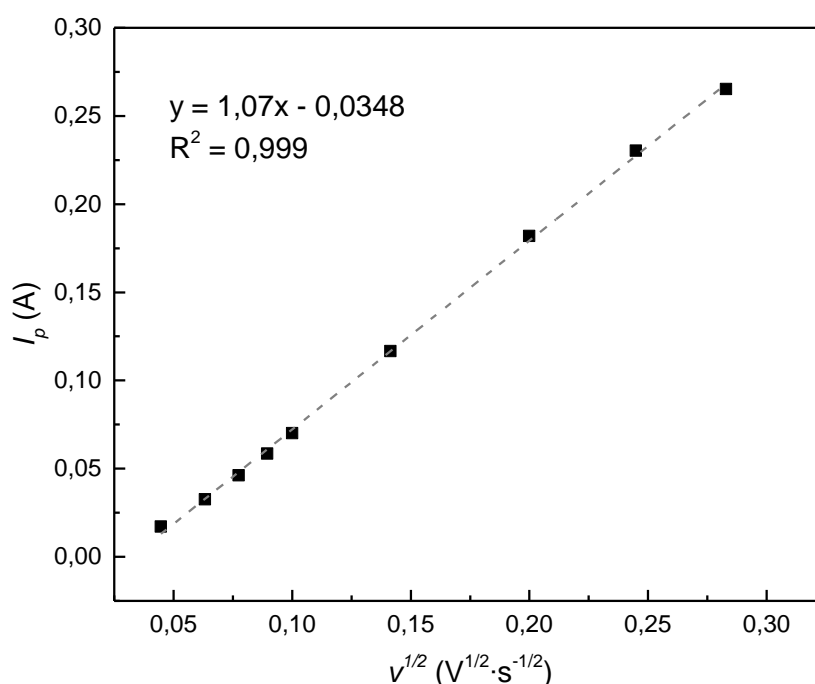


Figura 53 Regressão linear da porção onde a corrente do pico principal depende da raiz da velocidade de varredura (2×10^{-3} a $80\times 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) para um eletrodo de CuHCF em H_2SO_4 1 M.

5.4 Comportamento eletroquímico do VOHCF

As propriedades eletroquímicas de filmes finos de hexacianoferratos de vanádio foram exploradas pela primeira vez em 1986 por Shaojun e Fengbin⁸⁷. Os filmes foram estudados por VC para a inserção de K^+ e Li^+ e apresentavam boa reversibilidade somente quando ciclados em soluções de eletrólito contendo ácido sulfúrico em concentrações maiores que 3,6 M. Os autores observaram ainda que a estabilidade eletroquímica do filme podia ser aumentada utilizando soluções mais concentradas de ácido sulfúrico e que, portanto, íons H^+

tinham papel importante nas reações de eletroquímicas sofridas pelo filme. A importância dos íons H^+ na estabilidade dos filmes foi evidenciada ainda em outro estudo realizado pelos mesmos autores em 1997,⁸⁸ onde foi demonstrado que o ferro sofre reações redox durante a inserção ou desinserção de K^+ e que o vanádio sofre reações redox tanto na inserção e desinserção de K^+ quanto na de íons H^+ . Inicialmente, o composto chamou atenção devido às suas propriedades eletrocromáticas. As propriedades do VOHCF, aplicado a baterias de inserção, foram investigadas apenas recentemente.^{89, 90}

No presente trabalho é demonstrada a possibilidade de ciclagem de eletrodos contendo VOHCF como material ativo em soluções puramente ácidas, isto é, sem a necessidade de adição de sais de potássio ou qualquer outro cátion. O material apresenta boa capacidade energética e ótima reversibilidade quando ciclado em solução de H_2SO_4 6 M mostrando-se viável para aplicação em baterias recarregáveis. O estudo da inserção de íons em eletrólito puramente ácido aplicado a baterias recarregáveis é inédito para o VOHCF.

5.4.1 Desempenho energético do VOHCF em H_2SO_4

O desempenho energético do VOHCF foi avaliado durante ciclos de carga e descarga por GCPL. Inicialmente, as curvas foram obtidas em solução de H_2SO_4 6 M entre 0 e 1,25 V de potencial começando em uma taxa de 0,5 até 40C. Os resultados obtidos nas diferentes taxas são mostrados na **Figura 54a**.

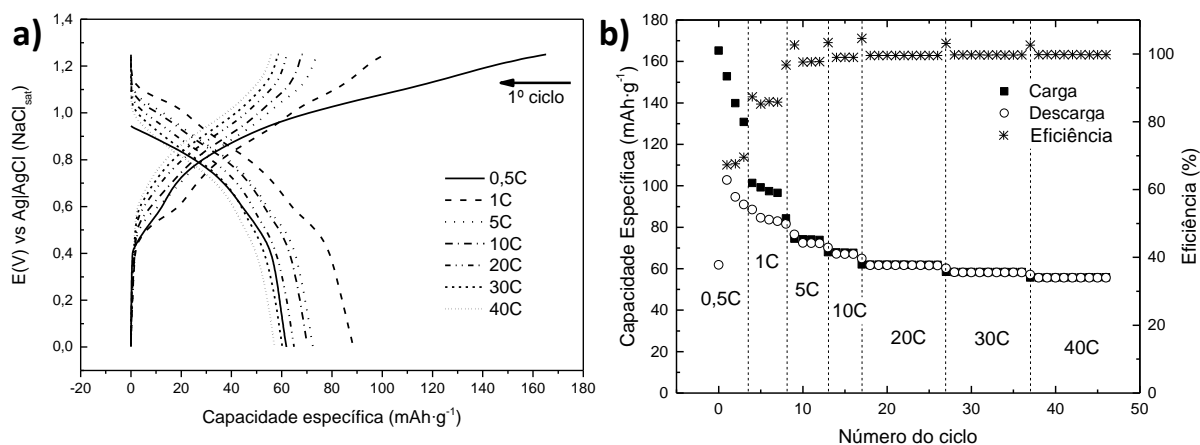


Figura 54 a) Curvas de carga e descarga e b) variação da capacidade e eficiência coulômbica para um eletrodo de VOHCF em solução 5 M de H_2SO_4 em taxa C decrescente.

O formato das curvas é compatível com reações de inserção e desinserção de cátions da rede do material, com queda suave do potencial até atingir a saturação durante descarga e aumento suave do potencial durante a carga. O primeiro ciclo de carga apresenta capacidade de $169 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, porém esta capacidade não é reversível. A mudança de cor da solução eletrolítica e a baixa eficiência coulômbica, apenas 67% para o primeiro ciclo, sugerem a ocorrência de decomposição parcial do material ativo do eletrodo durante os primeiros ciclos da GCPL a 0,5C. Conforme a taxa aumenta, a eficiência coulômbica também cresce, indicando melhora na reversibilidade da reação. Em 40C a eficiência coulômbica chega a 99,8%, como mostrado na **Figura 54b**.

A retenção de capacidade para o VOHCF em diferentes taxas C é mostrada na **Figura 55**. Uma perda de apenas 6% de capacidade é observada entre 10 e 20C. Esta perda é ainda menor, 4%, entre 20 e 30C e apenas 3% entre 30 e 40C. De forma geral, a retenção de capacidade a 40C é de 64% em relação a 0,5C. Este valor é superior ao encontrado para CuHCF em solução 1 M de Na_2SO_4 com 6 M de H_2SO_4 .

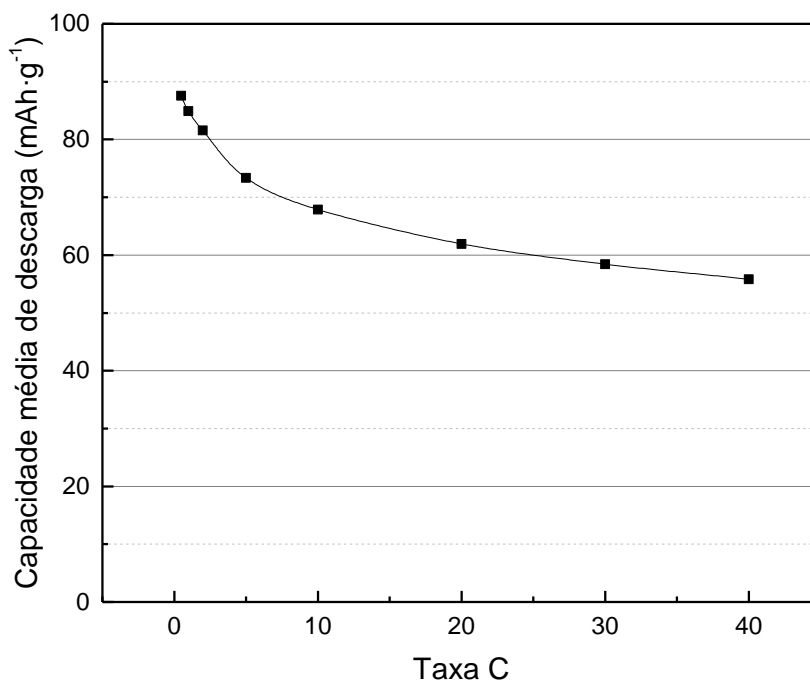


Figura 55 Retenções de capacidade médias em várias taxas de descarga para um eletrodo de VOHCF.

Segundo Lee, Ali *et al.* ⁸⁹, a alta retenção de capacidade do composto pode estar relacionada a dois fatores. Primeiramente, os canais de difusão são largos o suficiente para permitir a inserção de íons completamente ou parcialmente hidratados. Esta esfera de hidratação atuaria como uma blindagem para diminuir a repulsão entre os íons e consequentemente a energia de ativação para difusão. No entanto, visto que a retenção de capacidade para inserção de K^+ no CuHCF é de apenas 23%, este parece não ser a principal mecanismo atuante. Assim como ocorre no CuHCF, devido ao alto conteúdo de água no material, acredita-se na formação de uma rede 3D de ligações de hidrogênio, o que permite a difusão rápida de prótons pelo mecanismo de Grotthuss.

O desempenho energético do VOHCF foi avaliado novamente durante ciclos de carga e descarga, porém iniciando com taxas mais altas para as mais baixas. As curvas de carga e descarga foram obtidas em solução de H_2SO_4 5 M, e o limite superior de potencial foi ajustado de forma a compensar a perda ôhmica sofrida pelo eletrodo. Os resultados obtidos em diferentes taxas C são mostradas na **Figura 56a**.

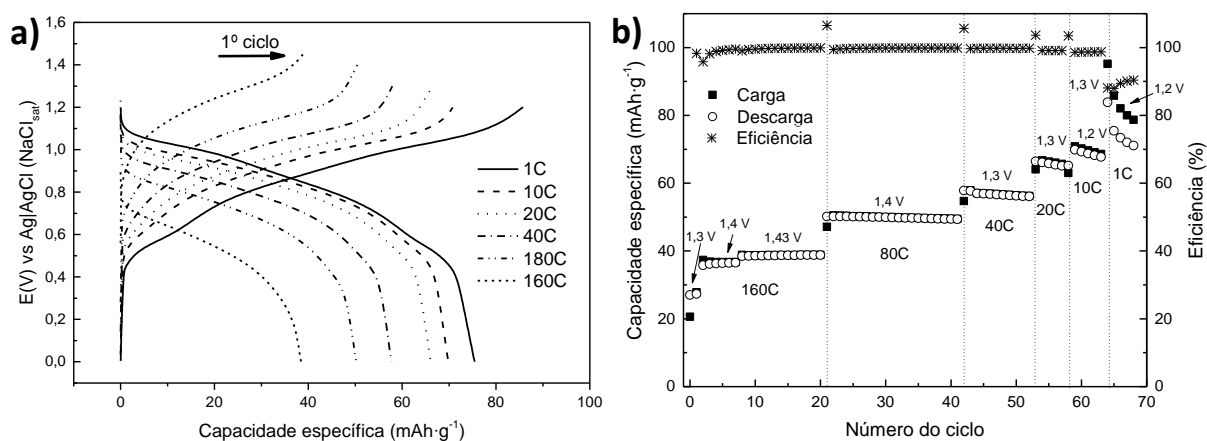


Figura 56 a) Curvas de carga e descarga e b) variação da capacidade e eficiência coulômbica para um eletrodo de VOHCF em solução 5 M de H_2SO_4 em taxa C crescente.

A **Figura 56b** contém a capacidade obtida para material nas várias taxas de descarga. Em contraste com o primeiro teste, em que uma taxa C crescente foi aplicada ao material, não há perda significativa de capacidade durante os primeiros ciclos de carga e descarga. A boa reversibilidade se conserva até 10C, mas cai significativamente em 1C. Observa-se que a conservação da capacidade está diretamente relacionada à taxa de operação do material. É importante ressaltar ainda a capacidade relativamente alta, aproximadamente $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, obtida a 160C ($14,4 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.4.2 Estudo dos potenciais de inserção do VOHCF em H_2SO_4

As curvas de capacidade diferencial obtidas a partir da GCPL realizada em taxas crescentes são mostradas na **Figura 57a**. O material apresenta três processos redox centrados em 1,06, 0,88 e 0,55 V. Os picos localizados em 0,55 e 1,06 V diminuem com o aumento da taxa e praticamente desaparecem em taxas altas. Contudo, como mostra a **Figura 57b**, a diminuição do pico centrado em 1,06 V parece ocorrer principalmente durante a ciclagem em 0,5C e não só devido ao aumento da taxa. Já o pico central não sofre alteração significativa. Shaojun e Fengbin ⁸⁷ sugerem que os picos, 1,06, 0,88 e 0,55 V, podem ser atribuídos, respectivamente, às reações: $[\text{V}^{4+}\text{O}_2\text{H}]^+ \leftrightarrow [\text{V}^{5+}\text{O}_2]^+ + \text{e}^- + \text{H}^+$, $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ e $\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{V}^{4+}\text{O}]^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$, contudo uma evidência definitiva para esse mecanismo não é fornecida pelos autores.

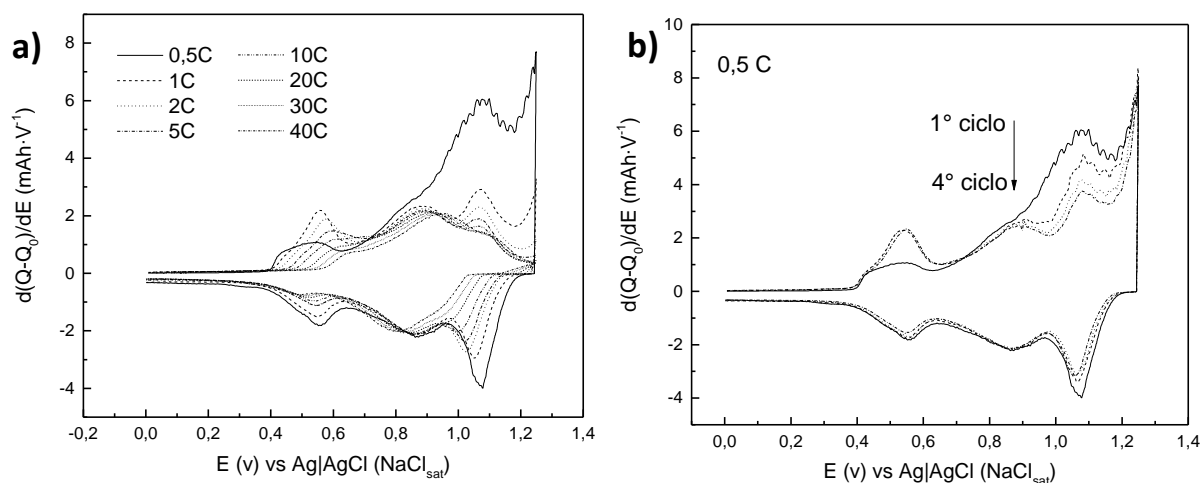


Figura 57 a) Curvas de capacidade diferencial calculadas para taxas C crescentes e b) destaque para os quatro primeiros ciclos a 0,5C obtidas para um eletrodo de VOHCF em solução 6 M de H_2SO_4 .

As curvas de capacidade diferencial obtidas a partir da GCPL realizada em taxas decrescentes são mostradas na **Figura 58a**. Ao contrário do observado no teste anterior, o pico de potencial centrado em 1 V parece se conservar em taxas mais altas. Contudo, como destaca a **Figura 58b**, este pico diminui conforme o material é ciclado em 1C. Assim, a diminuição do pico observada no teste anterior pode estar relacionada a decomposição ou solubilização do material devido à ciclagem em taxas relativamente baixas. Esta decomposição deve envolver o par V^{4+}/V^{5+} que é atribuído ao pico. Esse resultado contrasta com a discussão desenvolvida por Lee, Ali *et al.* ⁸⁹ No trabalho os autores afirmam que a boa retenção de capacidade do material é devido a rápida cinética de reação envolvendo o par Fe^{2+}/Fe^{3+} , isso porque o pico central relacionado a este par redox parece se conservar com o aumento da taxa. Porém, o presente teste comprova a importância do processo relacionado ao par V^{4+}/V^{5+} em taxas extremamente altas de descarga.

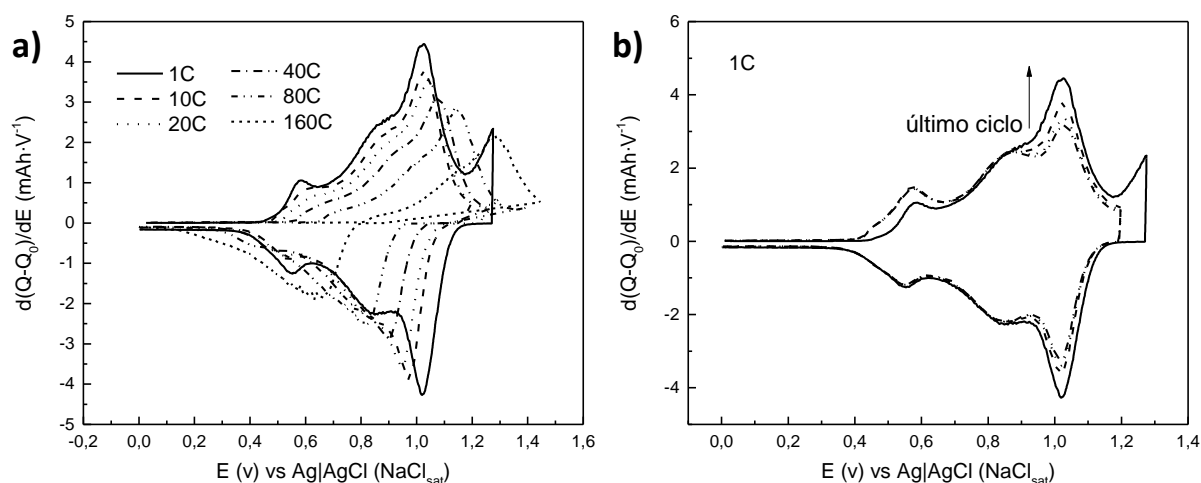


Figura 58 a) Curvas de capacidade diferencial calculadas para taxas C decrescentes b) destaque para os quatro últimos ciclos a 1C obtidas para um eletrodo de VOHCF em solução 5 M de H₂SO₄.

6 Conclusões

Os compostos CuHCF e VOHCF foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas físico-químicas e eletroquímicas, obtendo propriedades químicas, estruturais, morfológicas e parâmetros cinéticos, termodinâmicos e energéticos em reações de eletroinserção iônica para armazenagem de energia. O CuHCF apresentou maior capacidade específica na inserção de K^+ . Este íon também possui o maior coeficiente de difusão em comparação com os outros cátions estudados. No entanto, os resultados de PEIS indicam que a inserção de K^+ requer uma maior energia de ativação quando comparado aos outros cátions. Foi demonstrado também que ambos os materiais são capazes de operar em meio puramente ácido, para inserção de íons hidrônio. Além disso, o desempenho do CuHCF em taxas altas de descarga melhora consideravelmente em meio de ácido concentrado; efeito atribuído a um provável rápido transporte de cargas via mecanismo de Grotthuss. Este mecanismo também permite ao VOHCF operar em taxas extremamente altas ainda com capacidade moderada; um resultado de grande relevância. Foi possível concluir também que a perda de capacidade do VOHCF nos ciclos iniciais está diretamente relacionada à taxa de operação do eletrodo e diminui consideravelmente com o aumento dessa taxa de carga/descarga. As propriedades termodinâmicas e cinéticas avaliadas neste trabalho contribuem para a elucidação dos mecanismos de inserção iônica em HCF's. Adicionalmente, o transporte rápido de prótons em eletrólitos de ácido concentrado é um ponto chave para o desenvolvimento de baterias ultrarápidas. Não obstante, ambos os materiais se mostraram adequados à aplicação em cátodos de baterias recarregáveis em meio aquoso para *grid storage*. Por isso, estudos focando o desenvolvimento de materiais anódicos devem ainda ser realizados visando o desenvolvimento de dispositivos. Estudos experimentais e teóricos a fim de inferir o exato mecanismo de inserção e difusão iônica, incluindo estado de hidratação dos cátions e energia de ativação também serão explorados no futuro.

7 Referências

- 1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA EÓLICA. **Dados Mensais Fevereiro 2017**. Associação Brasileira de Energia Eólica. 2017
- 2 PORTAL BRASIL. Energia renovável representa mais de 42% da matriz energética brasileira. 2015. Acesso em: 19/06/2017.
- 3 GOODENOUGH, J. B.; PARK, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 4, p. 1167-1176, 2013. ISSN 0002-7863.
- 4 CROGUENNEC, L.; PALACIN, M. R. Recent Achievements on Inorganic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 9, p. 3140-3156, 2015. ISSN 0002-7863.
- 5 WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nature Communications**, v. 2, p. 550, 2011.
- 6 WESSELLS, C. D. et al. Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5421-5425, 2011. ISSN 1530-6984.
- 7 ELIA, G. A. et al. An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. **Advanced Materials**, v. 28, n. 35, p. 7564-7579, 2016. ISSN 1521-4095.
- 8 YUN, J.; PFISTERER, J.; BANDARENKA, A. S. How simple are the models of Na intercalation in aqueous media? **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 3, p. 955-961, 2016. ISSN 1754-5692.
- 9 XU, C. et al. Secondary batteries with multivalent ions for energy storage. **Scientific Reports**, v. 5, p. 14120, 2015.
- 10 PARK, M.-S. et al. Recent Advances in Rechargeable Magnesium Battery Technology: A Review of the Field's Current Status and Prospects. **Israel Journal of Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 570-585, 2015. ISSN 1869-5868.

- 11 AMBROZ, F.; MACDONALD, T. J.; NANN, T. Trends in Aluminium-Based Intercalation Batteries. **Advanced Energy Materials**, p. 1602093, 2017. ISSN 1614-6840.
- 12 HUGGINS, R. A. Energy Storage for Medium- to Large-Scale Applications. In: HUGGINS, R. A. (Ed.). **Energy Storage: Fundamentals, Materials and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p.427-471. ISBN 978-3-319-21239-5.
- 13 FLEISCHER, M. **Recent estimates of the abundances of the elements in the earth's crust**. United States Department Of The Interior. 1953. (Geological Survey Circular 285)
- 14 PASTA, M. et al. Full open-framework batteries for stationary energy storage. **Nature Communications**, v. 5, p. 3007, 2014.
- 15 ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V. D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 6, p. 162-168, 1986. ISSN 0001-4842.
- 16 KALWELLIS-MOHN, S.; GRABNER, E. W. A secondary cell based on thin layers of zeolite-like nickel hexacyanometallates. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 8, p. 1265-1269, 1989. ISSN 0013-4686.
- 17 CHEN, L. et al. Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics. **Nature Communications**, v. 7, p. 11982, 2016.
- 18 WESSELLS, C. D. et al. The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98-A103, 2011.
- 19 LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of batteries**. McGraw-Hill, 2002. ISBN 9780071359788.
- 20 PINKWART, K.; TÜBKE, J. Thermodynamics and Mechanistics. In: DANIEL, C. e BESENHARD, J. O. (Ed.). **Handbook of Battery Materials**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p.1-26. ISBN 9783527637188.
- 21 JOULES. Storage, distribution, electrical, convertors. Acesso em: 19/06/17.

- 22 POSADA, J. O. G. et al. Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, Part 2, p. 1174-1182, 2017. ISSN 1364-0321.
- 23 NISHIO, K.; FURUKAWA, N. Practical Batteries. In: DANIEL, C. e BESENHARD, J. O. (Ed.). **Handbook of Battery Materials**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p.27-85. ISBN 9783527637188.
- 24 MANTHIRAM, A.; MURALIGANTH, T. Lithium Intercalation Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. In: DANIEL, C. e BESENHARD, J. O. (Ed.). **Handbook of Battery Materials**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p.341-375. ISBN 9783527637188.
- 25 YAMAKI, J.-I.; TOBISHIMA, S.-I. Rechargeable Lithium Anodes. In: DANIEL, C. e BESENHARD, J. O. (Ed.). **Handbook of Battery Materials**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p.377-404. ISBN 9783527637188.
- 26 GORES, H. J. et al. Liquid Nonaqueous Electrolytes. In: DANIEL, C. e BESENHARD, J. O. (Ed.). **Handbook of Battery Materials**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p.525-626. ISBN 9783527637188.
- 27 JULIEN, C. et al. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. **Inorganics**, v. 2, n. 1, p. 132, 2014. ISSN 2304-6740.
- 28 BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. Ion Transport in Solutions. In: BOCKRIS, J. O. M. e REDDY, A. K. N. (Ed.). **Modern Electrochemistry 1: Ionics**. Boston, MA: Springer US, 1998. p.361-599. ISBN 978-0-306-46909-1.
- 29 GOODENOUGH, J. B.; KIM, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 3, p. 587-603, 2010. ISSN 0897-4756.
- 30 SUO, L. et al. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. **Science**, v. 350, n. 6263, p. 938, 2015.
- 31 CHANG, Z. et al. A lithium ion battery using an aqueous electrolyte solution. **Scientific Reports**, v. 6, p. 28421, 2016.

- 32 GUDURU, R.; ICAZA, J. A Brief Review on Multivalent Intercalation Batteries with Aqueous Electrolytes. **Nanomaterials**, v. 6, n. 3, p. 41, 2016. ISSN 2079-4991.
- 33 KIM, H. et al. Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 23, p. 11788-11827, 2014. ISSN 0009-2665.
- 34 SAUVAGE, F.; BAUDRIN, E.; TARASCON, J. M. Study of the potentiometric response towards sodium ions of Na_{0.44-x}MnO₂ for the development of selective sodium ion sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 638-644, 2007. ISSN 0925-4005.
- 35 KIM, H. et al. Ab Initio Study of the Sodium Intercalation and Intermediate Phases in Na_{0.44}MnO₂ for Sodium-Ion Battery. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 1205-1211, 2012. ISSN 0897-4756.
- 36 SAUVAGE, F. et al. Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into Na_{0.44}MnO₂. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 3289-3294, 2007. ISSN 0020-1669.
- 37 YUAN, C. et al. Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg²⁺, Zn²⁺) into λ-MnO₂ for rechargeable aqueous battery. **Electrochimica Acta**, v. 116, p. 404-412, 2014. ISSN 0013-4686.
- 38 NAM, K. W. et al. The High Performance of Crystal Water Containing Manganese Birnessite Cathodes for Magnesium Batteries. **Nano Letters**, v. 15, n. 6, p. 4071-4079, 2015. ISSN 1530-6984.
- 39 LIU, S. et al. Aluminum storage behavior of anatase TiO₂ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 12, p. 9743-9746, 2012. ISSN 1754-5692.
- 40 LIU, S. et al. Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 3, p. 959-962, 2015. ISSN 2050-7488.
- 41 KRAFT, A. On the discovery and history of Prussian Blue. **Bull. Hist. Chem.**, v. 33, n. 2, p. 7, 2008.

- 42 KEGGIN, J. F.; MILES, F. D. Structures and Formulæ of the Prussian Blues and Related Compounds. **Nature**, v. 137, n. 3466, p. 2, 1936.
- 43 BUSER, H. J. et al. The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704-2710, 1977. ISSN 0020-1669.
- 44 HERREN, F. et al. Neutron diffraction study of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Location of water molecules and long-range magnetic order. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 956-959, 1980. ISSN 0020-1669.
- 45 SCHOLZ, F.; KAHLERT, H. Electrochemistry of Polycyanometalates. In: SCHOLZ, F. e PICKETT, C. J. (Ed.). **Encyclopedia of Electrochemistry**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v.7B, 2007. ISBN 9783527610426.
- 46 BOLDT, I. S. **Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe: Um estudo aplicado à armazenagem de energia em baterias recarregáveis**. 2015. 100 (Mestrado). Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte.
- 47 NEFF, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.
- 48 SCHOLZ, F.; DOSTAL, A. The Formal Potentials of Solid Metal Hexacyanometalates. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n. 23-24, p. 2685-2687, 1996. ISSN 1521-3773.
- 49 BÁRCENA SOTO, M.; SCHOLZ, F. The thermodynamics of the insertion electrochemistry of solid metal hexacyanometallates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 521, n. 1-2, p. 183-189, 2002. ISSN 1572-6657.
- 50 REED, L. D. et al. A rechargeable aluminum-ion battery utilizing a copper hexacyanoferrate cathode in an organic electrolyte. **Chemical Communications**, v. 51, n. 76, p. 14397-14400, 2015. ISSN 1359-7345.
- 51 LIU, Z.; PULLETIKURTHI, G.; ENDRES, F. A Prussian Blue/Zinc Secondary Battery with a Bio-Ionic Liquid–Water Mixture as Electrolyte. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 19, p. 12158-12164, 2016. ISSN 1944-8244.

- 52 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, 2001. 850
- 53 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed - Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124, n. 10, p. 1569-1578, 1977.
- 54 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 297-308, 1977. ISSN 0022-4596.
- 55 MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In: BARSOUKOV, E. e MACDONALD, J. R. (Ed.). **Impedance Spectroscopy**: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p.1-26. ISBN 9780471716242.
- 56 HO, C.; RAISTRICK, I. D.; HUGGINS, R. A. Application of A - C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, n. 2, p. 343-350, 1980.
- 57 BARSOUKOV, E. et al. Parametric analysis using impedance spectroscopy: relationship between material properties and battery performance. **J. New Mat. Electrochem. Systems**, v. 3, n. 4, p. 303-310, 2000.
- 58 BONANOS, N.; STEELE, B. C. H.; BUTLER, E. P. Applications of Impedance Spectroscopy. In: BARSOUKOV, E. e MACDONALD, J. R. (Ed.). **Impedance Spectroscopy**: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p.205-537. ISBN 9780471716242.
- 59 OJWANG, D. O. et al. Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 12, p. 5924-5934, 2016. ISSN 0020-1669.
- 60 DOEBELIN, N.; KLEEBERG, R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 5, p. 1573-1580, 2015. ISSN 1600-5767.
- 61 NAKAMOTO, K. Applications in Coordination Chemistry. In: NAKAMOTO, K. (Ed.). **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p.1-273. ISBN 9780470405888.

- 62 GIMÉNEZ-ROMERO, D. et al. Mechanism for Interplay between Electron and Ionic Fluxes in $\text{KhFek}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot m\text{H}_2\text{O}$ Compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 6, p. 2715-2722, 2006. ISSN 1520-6106.
- 63 AGRISUELAS, J.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F. Identification of Processes Associated with Different Iron Sites in the Prussian Blue Structure by in Situ Electrochemical, Gravimetric, and Spectroscopic Techniques in the dc and ac Regimes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 2, p. 1935-1947, 2012. ISSN 1932-7447.
- 64 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. Wiley, 1963.
- 65 EGERTON, R. F. TEM Applications of EELS. In: EGERTON, R. F. (Ed.). **Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope**. Boston, MA: Springer US, 2011. p.293-397. ISBN 978-1-4419-9583-4.
- 66 LIN, X. W. et al. Valence states and hybridization in vanadium oxide systems investigated by transmission electron-energy-loss spectroscopy. **Physical Review B**, v. 47, n. 7, p. 3477-3481, 1993.
- 67 TAN, H. et al. Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS. **Ultramicroscopy**, v. 116, p. 24-33, 2012. ISSN 0304-3991.
- 68 MIZUNO, Y. et al. Electrochemical Mg^{2+} intercalation into a bimetallic CuFe Prussian blue analog in aqueous electrolytes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 42, p. 13055-13059, 2013. ISSN 2050-7488.
- 69 WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Electrochemical methods for determining kinetic properties of solids. **Annual Review of Materials Science**, v. 8, n. 1, p. 269-311, 1978. ISSN 0084-6600.
- 70 KAHLERT, H. et al. On the Determination of the Diffusion Coefficients of Electrons and of Potassium Ions in Copper(II) Hexacyanoferrate(II) Composite Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 44, p. 8757-8765, 1998. ISSN 1520-6106.
- 71 BRUCE, P. G. **Solid State Electrochemistry**. Cambridge University Press, 1997. ISBN 9780521599498.

- 72 PAJEROWSKI, D. M. et al. Electronic conductivity in Berlin green and Prussian blue. **Physical Review B**, v. 83, n. 15, p. 153202, 2011.
- 73 WOJDEL, J. C. et al. Prediction of half-metallic conductivity in Prussian Blue derivatives. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 14, p. 2032-2036, 2009. ISSN 0959-9428.
- 74 BOCKRIS, J. O. M.; BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. **Volume 1: Modern Electrochemistry: Ionics**. Springer US, 1998. ISBN 9780306455544.
- 75 PAU, P. C. F.; BERG, J. O.; MCMILLAN, W. G. Application of Stokes' law to ions in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 6, p. 2671-2679, 1990. ISSN 0022-3654.
- 76 AFKHAMI, A.; KHAJAVI, F. A diffusion-kinetic model for optical sensors to predict heterogeneous rate constants, diffusion coefficients and Stokes radii of ions with the aid of chemometric methods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 620-629, 2012. ISSN 0925-4005.
- 77 ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. **Electrolyte Solutions: Second Revised Edition**. Dover Publications, 2002. ISBN 9780486422251.
- 78 ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 18, p. 4767-4772, 1982. ISSN 0002-7863.
- 79 ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. OUP Oxford, 2010. ISBN 9780199543373.
- 80 LVOVICH, V. F. Impedance Representation of Bulk-Material and Electrode Processes. In: LVOVICH, V. F. (Ed.). **Impedance Spectroscopy**: John Wiley & Sons, Inc., 2012. p.59-96. ISBN 9781118164075.
- 81 MARCUS, R. A. On the Theory of Oxidation - Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 5, p. 966-978, 1956.

- 82 GARCÍA-JAREÑO, J. J. et al. The role of potassium and hydrogen ions in the Prussian Blue \rightleftharpoons Everitt's Salt process. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 2–3, p. 395-405, 1998. ISSN 0013-4686.
- 83 GARCÍA-JAREÑO, J. J. et al. EIS and Ac-Electrogravimetry Study of PB Films in KCl, NaCl, and CsCl Aqueous Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 41, p. 11321-11330, 2003. ISSN 1520-6106.
- 84 OHKOSHI, S.-I. et al. High Proton Conductivity in Prussian Blue Analogues and the Interference Effect by Magnetic Ordering. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 19, p. 6620-6621, 2010. ISSN 0002-7863.
- 85 DELMAS, C. et al. Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascade model. **Nat Mater**, v. 7, n. 8, p. 665-671, 08//print 2008. ISSN 1476-1122.
- 86 SPEISER, B. Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. In: BARD, A. J.; STRATMANN, M., *et al* (Ed.). **Encyclopedia of Electrochemistry**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v.3, 2007. ISBN 9783527610426.
- 87 SHAOJUN, D.; FENGBIN, L. Researches on chemically modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 210, n. 1, p. 31-44, 1986. ISSN 0022-0728.
- 88 LIU, C.; DONG, S. Electrochemistry of vanadium hexacyanoferrate film. **Electroanalysis**, v. 9, n. 11, p. 838-842, 1997. ISSN 1521-4109.
- 89 LEE, J.-H. et al. Metal-Organic Framework Cathodes Based on a Vanadium Hexacyanoferrate Prussian Blue Analogue for High-Performance Aqueous Rechargeable Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 2, p. 1601491-n/a, 2017. ISSN 1614-6840.
- 90 PAULITSCH, B.; YUN, J.; BANDARENKA, A. S. Electrodeposited Na₂VO_x [Fe (CN) 6] films as a cathode material for aqueous Na-ion batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2017. ISSN 1944-8244.

Anexo I - Comparação dos espectros de espectroscopia vibracional na região do infravermelho do CuHCF(II), CuHCF(III) e VOHCF

A comparação dos estiramentos $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Cu}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Cu}$ e Fe-CN-VO , mostrada abaixo, indica que o ferro está presente como Fe^{2+} nos compostos CuHCF e VOHCF sintetizados neste trabalho.

