

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

Selma Fabiana Bazan

**MECANISMO DE REAÇÃO CATÓDICA EM BATERIAS
RECARREGÁVEIS A BASE DE AZUL DA PRÚSSIA – UMA
ABORDAGEM DFT**

Belo Horizonte
2018

UFMG/ ICEx/DQ. 1298^a

D. 712^a

Selma Fabiana Bazan

**MECANISMO DE REAÇÃO CATÓDICA EM BATERIAS
RECARREGÁVEIS A BASE DE AZUL DA PRÚSSIA – UMA
ABORDAGEM DFT**

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 – Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2018

B362m Bazan, Selma Fabiana
2018 Mecanismo de reação catódica em baterias
D recarregáveis a base de azul da Prússia [manuscrito] :
uma abordagem DFT / Selma Fabiana Bazan. 2018.
[xi], 61 f. : il.

Orientador: Hélio Anderson Duarte.
Coorientador: Guilherme Ferreira de Lima.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Pilhas e baterias
- Teses 3. Funcionais de densidade - Teses 4.
Eletroquímica - Teses 5. Baterias - Teses 6.
Mecanismos de reação (Química) - Teses I. Duarte,
Hélio Anderson, Orientador II. Lima, Guilherme
Ferreira de, Coorientador III. Título.

CDU 043

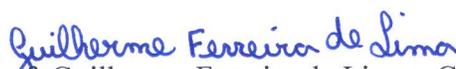
"Mecanismo de Reação Catódica em Baterias Recarregáveis a Base de Azul da Prússia - Uma Abordagem DFT"

Selma Fabiana Bazan

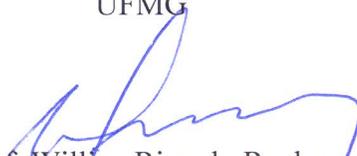
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



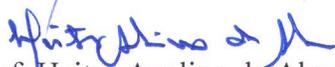
Prof. Hélio Anderson Duarte - Orientador
UFMG



Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Coorientador
UFMG



Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG



Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Belo Horizonte, 02 de agosto de 2018.

*Essa dissertação foi orientada pelo
Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte
E coorientada pelo
Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima*

“Não deixem que os outros a desencorajem nem que lhe digam que não vai conseguir. Na minha época, me diziam que as mulheres não podiam estudar química. Eu não via motivos para não podermos.”

(Gertrude Elion)

“Não é sobre chegar no topo no mundo e saber que venceu, é sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.”

(Ana Vilela)

“E a verdade ninguém vê, que a felicidade é mistério.”

(Ana Caetano e Vitória Falcão)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edna e Fábio, por serem sempre minha base e meu porto seguro, por terem me dado uma ótima educação, e por acreditarem muito na minha capacidade.

Ao meu irmão Wisley, por sempre me ouvir e por ter despertado em mim a paixão pela ciência, por ser uma das pessoas que mais me inspira a lutar pelo meu melhor. À minha cunhada Gislaine, por ser como uma irmã para mim e por cuidar e ter tanto carinho comigo. Ao meu irmão William, às minhas avós Neuza e Inácia e ao meu tio Roque por acreditarem no meu potencial e por terem dado força para a realização desse sonho. Aos meus segundos pais, Márcia e Juarez e aos meus segundos irmãos, Rafael e Heric, por nunca deixarem faltar amor e apoio, por se preocuparem tanto com meu bem-estar e por me deixarem fazer parte dessa grande família que somos.

Ao meu orientador Hélio, pelo vasto conhecimento que me passou, por me fazer ser mais crítica em relação à ciência, e por me proporcionar dois anos de muito aprendizado e crescimento.

Ao meu coorientador Guilherme, por ser um excelente orientador, professor, conselheiro e amigo, por me fazer ver lado positivo em todos os obstáculos, por me apoiar e ajudar, e por ser uma das pessoas mais inspiradoras que tive o prazer de conhecer e conviver.

Aos membros do meu grupo de pesquisa GPQIT, Professor Heitor, Matheus, Fernando, Thales, Sabrina, Gabriel e Vinícius, por me proporcionarem sempre um excelente ambiente de trabalho. Ao Paulo, por me ensinar quase todos os cálculos que aprendi, por ser sempre muito paciente e solícito. Agradeço a Mirele, por me ajudar em muitos momentos difíceis, e por me inspirar a ser uma pessoa mais madura. A Aline, por ser uma das grandes amigas que Belo Horizonte me trouxe, por me apoiar sempre que foi preciso e por torcer pela minha felicidade. Ao Alexandre e a Sara, por se preocuparem tanto comigo e por terem um cuidado familiar e acolhedor.

A todas as amigas que Belo Horizonte me trouxe, a Talita, por cada aprendizado em cada segundo que passamos juntas. À Caroline, Jade, Carla, Rayane, Vivian, Amanda, Felipe, Leandro, Henrique, Bruna e Fabiana, por terem tornado meus dias mais leves e por me lembrarem de que juntos somos mais fortes. À Claudia e ao Lucas Raposo por fortalecerem nossa amizade e por serem sempre tão disponíveis. Às minhas amigas de apartamento, Renata, Ive, Roberta, Carol e Camila, por me apoiarem nos dias que precisei, e por me fazer sentir em casa, sempre prontas para me ajudar.

Aos meus amigos mais próximos, Ana Gabriella, Alessandra, Isabela e Walber, por estarem ao meu lado em todos meus momentos bons e ruins, por me incentivarem a ser uma pessoa melhor, por serem meus trevos de quatro folhas, por me darem sempre abraços-casa, por não contestarem meus pedidos de carinho e ajuda e por me lerem sem legenda nenhuma.

A CAPES, FAPEMIG, CNPq e INCT-Acqua pelo fomento de nossa pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIACÕES.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Energias renováveis.....	1
1.2 Baterias recarregáveis	2
1.2.1 Baterias recarregáveis de lítio	3
1.2.2 Baterias recarregáveis de sódio	4
1.3 Azul da Prússia	5
1.4 Baterias recarregáveis a base de azul da Prússia e análogos.....	8
1.5 A química computacional e estudos eletroquímicos envolvendo SIBs e PB	9
2. METODOLOGIA	11
2.1 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	11
2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	11
2.1.2 Equações de Kohn-Sham (KS).....	12
2.2 Condições periódicas de contorno	16
2.3 Teoria quântica de átomos em moléculas.....	18
2.4 Detalhes computacionais	19
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.1 Protocolo de simulação	20
3.2 Azul da Prússia “insolúvel”	21
3.3 Azul da Prússia “solúvel”	26

3.4	Azul da Prússia como cátodo de uma bateria de íons sódio.....	33
3.4.1	PB “solúvel” como cátodo.....	33
3.4.2	PB “insolúvel” como cátodo	42
4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	48
	REFERÊNCIAS.....	52
	APÊNDICES.....	57
I)	Protocolo de simulação	57
II)	Disco de Newton	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dados da matriz elétrica do Brasil em 2017. ⁵	1
Figura 2. Esquema de uma bateria recarregável. Baseada no trabalho de Yang <i>et al.</i> ¹¹ e no trabalho de Ceder <i>et al.</i> ¹²	3
Figura 3. Exemplo da estrutura cúbica primitiva do PB com os respectivos sítios octaédricos e cavidades cúbicas. Adaptado do trabalho de Lu, Y. <i>et al.</i> ²⁵	6
Figura 4. Estruturas cristalinas do PB. ²⁶ a) PB “insolúvel” e b) PB “solúvel”.	6
Figura 5. Exemplo de ocupação fracionada (à esquerda) e a respectiva ocupação no sólido (à direita)	7
Figura 6. Exemplo dos termos F^0 , F^2 e F^4 por meio do diagrama de níveis eletrônicos do estado eletrônico d^2	15
Figura 7. Representação esquemática do comportamento de uma pseudofunção de onda $\phi(\mathbf{r})$ e pseudopotencial V_{psr} , a partir de uma função real $\psi(\mathbf{r})$ e potencial de Coulomb $VCoul(\mathbf{r})$. Retirada do trabalho de Kaxiras, E. ⁵⁹	17
Figura 8. Estrutura do PB “insolúvel” utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química	21
Figura 9. Densidade de Estados (DOS) referente ao PB “insolúvel” e a magnetização total.	22
Figura 10. Esquema demonstrativo da distribuição eletrônica dos diferentes átomos de ferro da estrutura do PB, juntamente com a magnetização teórica prevista e calculada.....	23
Figura 11. Gráficos PDOS dos orbitais d dos átomos de a) Fe(II) e b) Fe(III)-NC e Fe(III)-OH ₂ com as magnetizações totais, para Fe(II) e Fe(III)-OH ₂ é referente à contribuição de três átomos e para Fe(III)-NC é referente à contribuição de um átomo.	24
Figura 12. Esquema dos sítios de Fe(III). À esquerda o sítio Fe(III)-NC e à direita o sítio Fe(III)-OH ₂	25
Figura 13. Estrutura do PB “solúvel” utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química	26
Figura 14. DOS referente ao PB “solúvel” e a magnetização total.	28
Figura 15. Gráficos PDOS dos orbitais d dos átomos de Fe(II) e Fe(III) com as magnetizações totais, para Fe(II) e Fe(III) é referente à contribuição de quatro átomos de ferro.	29

Figura 16. a) Espectro eletrônico experimental do PB e b) Diagrama de orbitais moleculares do PB. Adaptado do trabalho de Robin <i>et al.</i> ²⁴	30
Figura 17. PDOS da soma de todos os orbitais dos ligantes cianeto da estrutura do PB “solúvel”, com a magnetização total.	31
Figura 18. Esquema do modelo da reação catódica do PY ao PWh com a inserção de átomos de sódio e as respectivas fórmulas químicas.....	34
Figura 19. Estrutura da célula unitária do PWh utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química.....	34
Figura 20. DOS referente ao PWh da bateria de sódio com a respectiva magnetização total.	35
Figura 21. Esquema demonstrativo da distribuição eletrônica teórica dos diferentes átomos de ferro da estrutura do PWh, juntamente com a magnetização teórica e calculada.	35
Figura 22. PDOS referente aos orbitais <i>d</i> dos átomos de a) Fe ^{LS} (II) do PB e PWh; b) Fe ^{HS} (III) do PB e Fe ^{HS} (II) reduzido do PWh.....	37
Figura 23. Estrutura da célula unitária do PY utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química.....	39
Figura 24. DOS referente ao PY e a magnetização total.....	39
Figura 25. PDOS referente aos orbitais <i>d</i> dos átomos de ferro do PY, com a magnetização total.	40
Figura 26. Esquema demonstrativo da distribuição eletrônica teórica dos diferentes átomos de ferro da estrutura do PY, juntamente com a magnetização teórica e calculada.	40
Figura 27. Estrutura do PWh “insolúvel” utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química.....	43
Figura 28. DOS referente ao PWh “insolúvel” da bateria de sódio com sua respectiva magnetização total.	43
Figura 29. DOS da literatura referente à inserção de íons sódio na estrutura do PB. Em cinza o PB “insolúvel” em verde o PWh “insolúvel”. Adaptado do trabalho de Jiang <i>et al.</i> ⁴¹	44
Figura 30. PDOS dos orbitais <i>d</i> referente a antes e depois da inserção de íons sódio dos átomos de a) Fe(II) b) Fe(III)-OH ₂ e c) Fe(III)-NC. Magnetização total de três átomos de Fe(II) e Fe(III)-OH ₂ e um átomo de Fe(III)-NC.	45
Figura 31. PDOS referente aos ligantes do sistema cátodo “insolúvel” e a magnetização total.	46

Figura 32. a) DOS e b) PDOS referente ao Cu-PB com as magnetizações totais.....	50
Figura 33. Exemplo demonstrativo da inserção de um íon sódio solvatado sendo posteriormente dessolvatado parcialmente.	50
Figura A1. Gráfico relativo ao PB “solúvel”. Variação da energia de corte de 40 Ry a 80 Ry.....	57
Figura A2. Gráfico relativo ao PB “insolúvel” variando as possibilidades de magnetização para o sistema.....	58
Figura A3. Gráfico DOS referente à simulação do PB “insolúvel” sem e com os parâmetros de Hubbard.	59
Figura A4. Gráfico com as variações nos parâmetros de Hubbard em relação ao valor experimental.	60
Figura A5. Disco de Newton.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados comparativos entre os metais lítio e sódio. Adaptado do trabalho de Slater, M. D. <i>et al.</i> ¹⁷	4
Tabela 2. Dados de capacidade específica do PB e alguns análogos.....	9
Tabela 3. Faixa de parâmetros testados e valores escolhidos para o protocolo de simulação computacional	20
Tabela 4. Valores médios das cargas de Bader para todos os átomos da estrutura do PB “insolúvel” (<i>e</i>).	25
Tabela 5. Dados estruturais do PB calculado, experimental e o erro relativo, em Å.....	27
Tabela 6. Valores médios das cargas de Bader para todos os átomos da estrutura do PB “solúvel” (<i>e</i>).	32
Tabela 7. Valores médios das cargas de Bader para todos os átomos da estrutura do PB “solúvel”, do PWh e a diferença entre estes (<i>e</i>).	38
Tabela 8. Dados de ΔG^{redox} e E_{redox}^0 calculado e experimental para os pares redox PY/PB e PB/PWh.	42
Tabela 9. Valores médios das cargas de Bader para todos os átomos da estrutura do PB “insolúvel”, do cátodo “insolúvel” e a diferença entre estes (<i>e</i>).	47

LISTA DE ABREVIACOES

BFGS: Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

BLYP: Becke-Lee-Yang-Parr

DFT: *Density Functional Theory*

DOS: *Density of States*

GGA: *Generalized Gradient Approximation*

KS: Kohn-Sham

LIBs: *Lithium Ion Batteries*

LSDA: *Local Spin-Density Approximation*

NEB: *Nedged Elastic Band*

PB: *Prussian Blue*

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof

PDOS: *Projected Density of States*

PW: *Plane Wave*

PWh: *Prussian White*

PY: *Prussian Yellow*

PZ: Perdew-Zunger

QTAIM: *Quantum Theory of Atoms in Molecules*

SCF: *Self-Consistent Field*

SEP: Superfície de Energia Potencial

SIBs: *Sodium Ion Batteries*

SIC: *Self-Interaction Corrections*

VESTA: *Visualization for Eletronic and Structural Analysis*

VWN: Vosko-Wilk-Nusair

XC: *Exchange and Correlation*

RESUMO

Baterias recarregáveis de alto desempenho são uma necessidade tecnológica para serem utilizadas juntamente com fontes renováveis, como eólica e solar. A compreensão do mecanismo da reação catódica é considerada fundamental para o desenvolvimento de novos materiais que possibilitem maior desempenho das baterias recarregáveis. O objetivo desse trabalho foi investigar, por meio de cálculos de estrutura eletrônica, o mecanismo e as propriedades estruturais e eletrônicas do azul da Prússia (PB) como cátodo de uma bateria recarregável de sódio. As estruturas $NaFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ (PB “solúvel”) e $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ (PB “insolúvel”) foram investigadas, por meio da química computacional (PBE+U/Ondas planas). As propriedades eletrônicas das duas estruturas foram caracterizadas, com base na análise da densidade de estados (DOS) e cargas de Bader. Os resultados são coerentes com a presença de Fe(III)-NC de alto spin (Fe^{HS}) e Fe(II)-CN de baixo spin (Fe^{LS}), conforme evidenciado por técnicas experimentais. O cátodo foi simulado a partir da inserção de átomos de sódio em sua estrutura. O processo de redução, com a transferência de elétrons do sódio para a estrutura do PB, foi investigado e o seu efeito na estrutura eletrônica analisada. O potencial eletroquímico em relação ao sódio para o processo $Fe^{HS(III)} \rightarrow Fe^{HS(II)}$ e $Fe^{LS(III)} \rightarrow Fe^{LS(II)}$ para o PB “solúvel” foi estimado em 2,89 V e 3,82 V, respectivamente. Estes valores devem ser comparados com os valores de 2,92 V e 3,58 V, obtidos experimentalmente. No caso do PB “insolúvel”, a estrutura envolve moléculas de água de coordenação e átomos de $Fe^{HS(III)}$ não estão em uma estrutura perfeitamente octaédrica. O sistema é complexo e consiste ainda em um desafio para a química computacional. Os dados demonstram que a inserção de átomos de sódio leva a transferência de elétrons principalmente para os ligantes cianetos e, aparentemente, os átomos de Fe(III) não são reduzidos. Investigação mais detalhada do PB “insolúvel” precisa ser realizada.

Palavras-chave: Azul da Prússia, DFT, Cátodo.

ABSTRACT

High performance rechargeable batteries are a technological necessity to be used in combination with renewable sources such as eolic and solar. The understanding of the cathodic reaction mechanism is considered crucial for the development of new materials and increasing the performance of rechargeable batteries. The objective of this work was to investigate, based on the electronic structure calculations, the cathodic reaction mechanism and the structural and electronic properties of Prussian Blue (PB) used as the cathode of a rechargeable sodium battery. The $NaFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ ("soluble" PB) and $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ ("insoluble" PB) structures were calculated at the PBE+U/Plane waves level of theory. The electronic properties of the two structures were characterized, using the analysis of the density of states (DOS) and Bader charges. The results are consistent with the presence of Fe(III)-NC of high spin (Fe^{HS}) and Fe(II)-CN of low spin (Fe^{LS}), as evidenced by experimental techniques. The cathode was simulated with the insertion of sodium atoms in the PB structures. The reduction process, with the transfer of electrons from sodium to the PB structure, was investigated and its effect on the electronic structure analyzed. The electrochemical potential for the processes $Fe^{HS}(III) \rightarrow Fe^{HS}(II)$ and $Fe^{LS}(III) \rightarrow Fe^{LS}(II)$ using the "soluble" PB was estimated to be 2.89 V and 3.82 V, respectively. These values should be compared with the experimental values of 2.92 V and 3.58 V. In the case of "insoluble" PB, the structure involves coordinating water molecules and $Fe^{HS}(III)$ atoms are not in a perfect octahedral structure. The system is complex and still a challenge for computational chemistry. The data demonstrated that with the insertion of sodium atoms, there is a transfer of electrons mainly to the cyanide ligands and, apparently, the Fe(III) atoms are not reduced. Further investigation of the "insoluble" PB needs to be performed.

Keywords: *Prussian Blue, DFT, Cathode.*

1. INTRODUÇÃO

1.1 Energias renováveis

Com o avanço nas áreas de tecnologia houve também o crescimento dos problemas ambientais do mundo. Atualmente, o setor de energia não renovável é responsável por, aproximadamente, 70% das emissões mundiais de gases poluentes na atmosfera.¹ Além da questão ambiental, há também o fato de que as reservas energéticas são finitas e estão se esgotando. Com a atual demanda, prevê-se que a oferta de petróleo terá um ponto de inflexão em cerca de 40 anos; o gás natural em 50 anos; e o carvão mineral, altamente poluente, em 250 anos.²

Diante desse cenário, as políticas energéticas mundiais começaram a mudar e, a partir da década de 1970,³ passou-se a ter grande interesse no desenvolvimento de tecnologias para energias renováveis. Grandes empresas de petróleo modificaram a sua visão e missão no sentido de se tornarem empresas de energia, como a Petrobras[®] e Shell[®].

Duas formas para obtenção de energia renovável estão em crescimento, e a demanda tende a crescer, que são a energia eólica e a solar.

Atualmente, a energia eólica representa 8% de toda a matriz elétrica do país, como mostrado na **Figura 1**. Além disso, o Brasil é o 10º maior gerador de energia eólica do mundo,⁴ aproveitando principalmente o potencial no nordeste brasileiro.

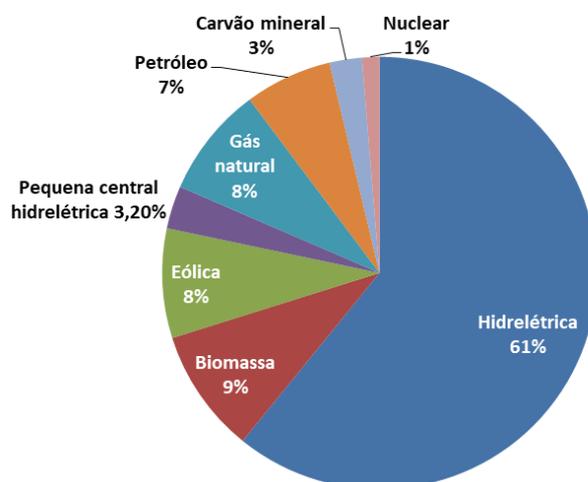


Figura 1. Dados da matriz elétrica do Brasil em 2017.⁵

A célula fotovoltaica para captação de energia solar, apesar de menos utilizada, tem grande utilidade no uso doméstico. Prevê-se que até 2024, 700 mil residências brasileiras utilizarão energia solar.⁴ Atualmente, incentivos fiscais permitem que residências gerem energia elétrica a partir de células fotovoltaicas e a oferta em excesso seja colocada no *grid* da distribuidora de energia elétrica gerando créditos para o consumidor.⁶⁻⁷ Além disso, há um Projeto de Lei no Senado (nº 167/2013) que pode isentar de impostos os dispositivos fotossensíveis presentes nas células fotovoltaicas.⁸

No entanto, para que o uso de tais energias continue crescendo, é necessário que formas eficazes de armazenamento sejam desenvolvidas. A geração intermitente de energia elétrica, a partir de energia eólica, exige que um sistema de armazenamento estacionário seja desenvolvido permitindo a recarga e descarga de forma eficiente e eficaz. Duas estratégias são investigadas atualmente: os supercapacitores e as baterias estacionárias recarregáveis.

As baterias recarregáveis são importantes desde seu uso em dispositivos eletrônicos móveis, carros elétricos e sistemas para armazenamento de energia elétrica oriunda de energia solar e eólica. Em cada uma das aplicações, desafios tecnológicos e técnicos específicos devem ser abordados e resolvidos.

1.2 Baterias recarregáveis

Baterias recarregáveis, também chamadas de baterias de segunda geração ou ainda células recarregáveis, têm um amplo campo de aplicações, podendo ser utilizadas em eletrônicos em geral até em carros elétricos.⁹

A primeira bateria recarregável foi desenvolvida por Gaston Planté, em 1859, e consistia em um material a base de chumbo em meio ácido.¹⁰ A **Figura 2** ilustra, esquematicamente, o funcionamento de uma bateria recarregável. É um sistema que se baseia em reações reversíveis e depende da presença de um eletrodo positivo, o cátodo, um eletrodo negativo, o ânodo, e uma solução eletrolítica. Com isso, um determinado íon difunde entre os eletrodos causando oxidação e redução contínua.

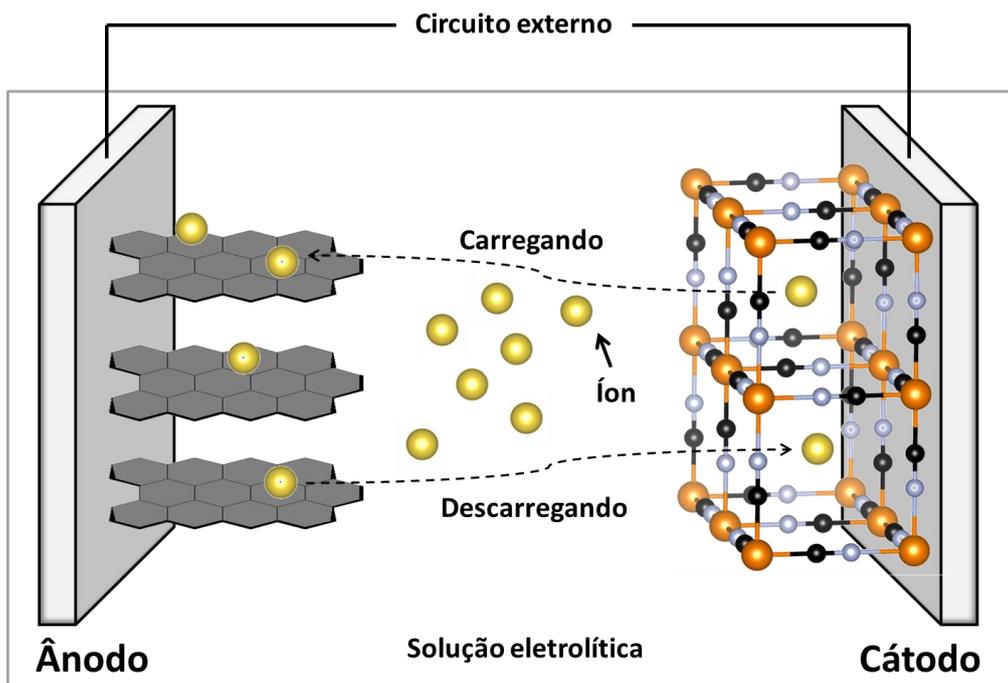


Figura 2. Esquema de uma bateria recarregável. Baseada no trabalho de Yang *et al.*¹¹ e no trabalho de Ceder *et al.*¹²

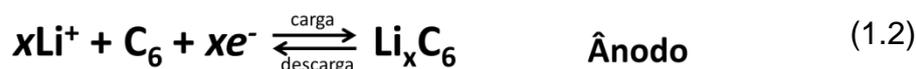
No processo de descarga, o íon é conduzido do ânodo para o cátodo, e no processo de carga a condução ocorre no sentido contrário.

1.2.1 Baterias recarregáveis de lítio

As baterias de íons lítio (LIBs, do inglês *Lithium Ion Batteries*) surgiram na década de 1970 e, desde então, são as mais utilizadas estando presentes em praticamente todos os eletrônicos.¹³

As principais vantagens das LIBs são sua alta densidade de energia, devido ao potencial de redução muito baixo. Trata-se, também, de um material leve, já que o íon lítio tem massa atômica baixa, e isso faz com que as baterias sejam compactas e leves. Elas são bastante flexíveis, podendo ter diferentes cátodos e ânodos.¹²⁻¹⁴

A LIB mais comum é a base de cobalto e grafite.¹³ Nas Equações (1.1) e (1.2) são apresentadas as reações que ocorrem em cada eletrodo.



Esse processo é contínuo e reversível caracterizando-a como uma bateria de segunda geração.

1.2.2 Baterias recarregáveis de sódio

As baterias de íons sódio (SIBs, do inglês *Sodium Ion Batteries*) são uma forma alternativa para as LIBs. Não são utilizadas em eletrônicos como as de lítio, pois a massa maior do átomo de sódio faz com que as baterias sejam mais pesadas. Assim, suas aplicações consistem em baterias para dispositivos imóveis. Diante disso, as SIBs são uma excelente opção para armazenamento de energia de fontes renováveis.¹⁵⁻¹⁶

A **Tabela 1** apresenta algumas comparações entre os metais lítio e sódio.

Tabela 1. Dados comparativos entre os metais lítio e sódio. Adaptado do trabalho de Slater, M. D. *et al.*¹⁷

Elemento	Lítio	Sódio
Raio iônico (Å)	0,76	1,06
Massa atômica (g.mol ⁻¹)	6,9	23
E ⁰ (V)	-3,05	-2,71
Custo dos carbonatos	\$5000/ton	\$150/ton
Geometrias de coordenação	Octaédrico e tetraédrico	Octaédrico e prismático

O átomo de sódio possui algumas vantagens em relação ao átomo de lítio, uma vez que é mais abundante e 33 vezes mais barato,¹⁸ com isso, é possível produzir uma bateria de mais baixo custo.

Na composição de uma SIBs tem-se o ânodo que é formado majoritariamente por materiais a base de carbono, sendo o grafite muito

utilizado, visto que tem um desempenho alto. Para o cátodo têm-se materiais a base de óxidos, sulfetos, fluoretos, sulfatos, fosfatos, etc., no entanto essa infinidade de compostos não possuem um alto desempenho. Assim há diversas pesquisas que estudam o desenvolvimento de cátodos mais eficazes.¹⁷

1.3 Azul da Prússia

O azul da Prússia, (PB, do inglês *Prussian Blue*) foi sintetizado pela primeira vez em 1710 e foi o primeiro composto de coordenação que teve a sua síntese publicada em uma revista científica (1724).¹⁹ O PB faz parte do grupo dos hexacianoferratos e possui um arranjo espacial cúbico primitivo e grupo espacial $Pm-3m$ e $Fm-3m$, dependendo da estrutura.²⁰

Sua fórmula geral é $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$, a estrutura pode ser representada também da seguinte forma $Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ e é chamado de azul de Turnbull, no entanto métodos de caracterização (Mossbauer²¹⁻²² e raios-X²³) comprovaram que não há diferença entre estes, apenas ocorre uma transferência de carga entre os átomos de ferro.

A **Figura 3** representa uma estrutura exemplo do PB, destacando os sítios octaédricos em que ambos os átomos de ferro ocupam e também a cavidade cúbica presente na estrutura. Essa cavidade inicialmente é ocupada por moléculas de água de hidratação, mas, dependendo da estrutura do PB, pode ser ocupada por um contra-íon (Na^+ ou K^+) e, no caso de uma bateria, o sítio é ocupado pelo íon difundido a partir do ânodo.

Dados experimentais mostram que, no azul da Prússia, os átomos de Fe(II) e Fe(III) estão, preferencialmente, ligados aos átomos de carbono e nitrogênio, respectivamente, sendo o primeiro sítio de spin baixo e o segundo de spin alto.²⁴

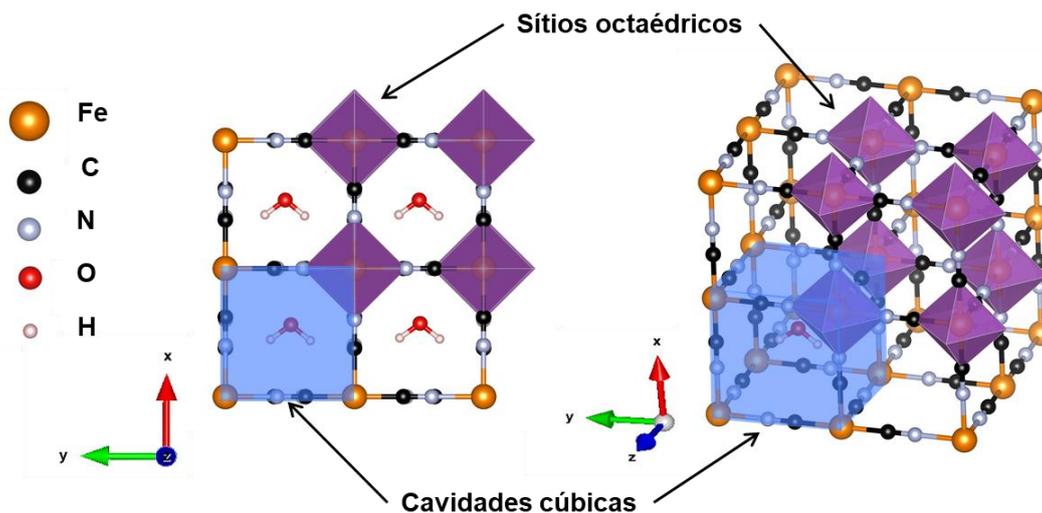


Figura 3. Exemplo da estrutura cúbica primitiva do PB com os respectivos sítios octaédricos e cavidades cúbicas. Adaptado do trabalho de Lu, Y. *et al.*²⁵

De acordo com a caracterização do PB, por difração de nêutrons,²⁶ há dois tipos de azul da Prússia chamados na literatura de: “insolúvel” com cianetos e moléculas de água como ligantes; e “solúvel” com apenas cianetos como ligantes, estas estão representadas na **Figura 4**. Os nomes não estão associados à solubilidade dos compostos, foram escolhidos porque o PB “solúvel” possui propriedades da estrutura cristalina que influenciam nas propriedades das soluções com PB “solúvel”.

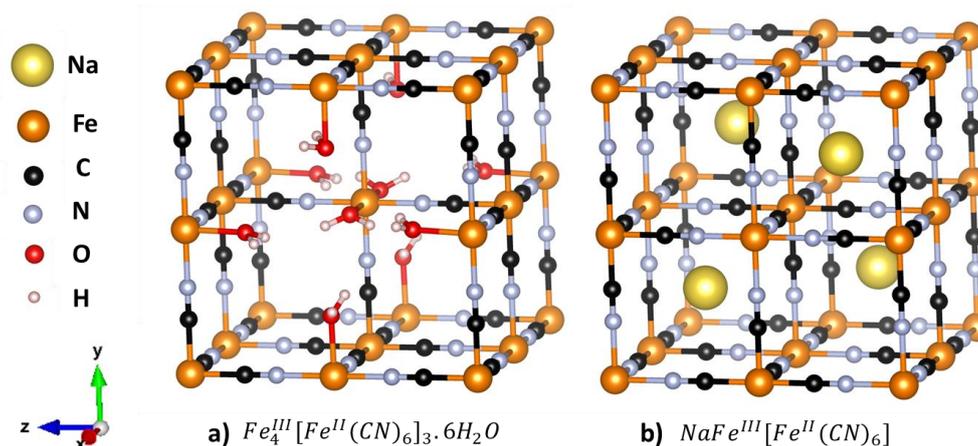


Figura 4. Estruturas cristalinas do PB.²⁶ a) PB “insolúvel” e b) PB “solúvel”.[‡]

[‡] Para ambas as estruturas cristalinas há moléculas de água de hidratação em cada cavidade cúbica, que foram omitidas para melhor visualização. No caso do PB “solúvel” as moléculas de água ocupam a posição dos átomos de sódio, no entanto a estrutura é conhecida da forma apresentada, pois assim mantém-se a neutralidade do composto.

O PB “insolúvel” possui defeitos, e por isso moléculas de água adentram a estrutura e se coordenam a átomos de Fe(III).

Na estrutura cristalina caracterizada, a existência das duas formas, “solúvel” e “insolúvel”, é observada. Isso é evidenciado pela presença de sítios com ocupação fracionada, que consiste em representar em uma única célula unitária todas as estruturas possíveis de um determinado sólido.

Um exemplo hipotético desse conceito é apresentado na **Figura 5**.

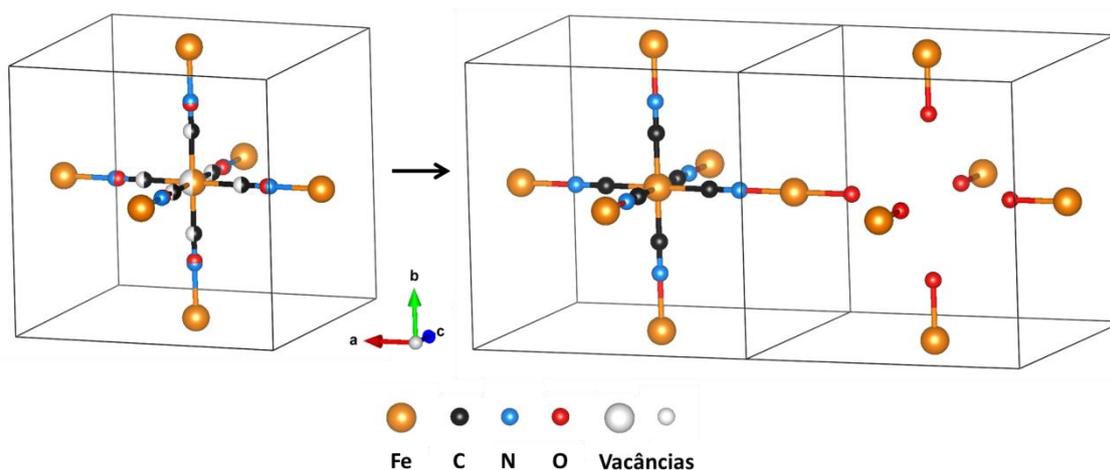


Figura 5. Exemplo de ocupação fracionada (à esquerda) e a respectiva ocupação no sólido (à direita)

Observa-se na ocupação fracionada que alguns sítios possuem mais de uma cor, significando que as posições podem ser ocupadas por diferentes átomos ou, ainda, ser uma vacância. No exemplo apresentado, as ocupações são de $\frac{1}{2}$, o que significa que, há 50% de chance de se ter as ligações Fe-C-N-Fe e 50% de chance de ocorrer substituição do nitrogênio pelo oxigênio e vacâncias nas posições do carbono e do ferro central.

No caso do PB essa ocupação fracionada, Buser *et al.*²⁰ determinou a fração de 73,3% ($\sim \frac{3}{4}$) para o composto “insolúvel” e de 26,7% ($\sim \frac{1}{4}$) para o composto “solúvel”.

O PB é muito versátil. Há uma série de análogos substituindo o Fe(II) e/ou Fe(III) por manganês,¹¹ cobalto,²⁷ níquel,^{11, 28} cobre,²⁹⁻³¹ e zinco,³¹ indicando grande quantidade de compostos com diferentes aplicações.

1.4 Baterias recarregáveis a base de azul da Prússia e análogos

As baterias recarregáveis a base de azul da Prússia (PB) podem ter como íon difundido o lítio, sódio, potássio e alumínio.³²⁻³³ O íon lítio tem raio iônico pequeno e não é bem acomodado na cavidade cúbica do PB. Um estudo comprovou que baterias de PB com lítio perdem 20% da sua capacidade após 10 ciclos,³⁴⁻³⁵ sugerindo que o lítio não é o metal adequado para esse sistema.

Assim, os íons sódio e potássio são mais promissores, tanto por serem íons maiores e, portanto, melhor acomodados no interior da cavidade do PB, e por serem mais baratos e abundantes quando comparados ao lítio.

Atualmente, há várias baterias a base de PB com esses íons, mas nenhuma comercial. As baterias comerciais possuem cátodos que necessitam de altas temperaturas (300-350°C) para operar.^{11, 25, 36} Por isso há interesse em buscar materiais que sejam mais eficientes a temperatura ambiente, e o PB é um deles.

O uso do PB em baterias recarregáveis foi relatado na literatura, pela primeira vez, em 1978, pelo pesquisador Vernon Neff,³⁷ que descobriu essa boa capacidade do PB de oxidar e reduzir por meio dos átomos de ferro. No entanto foi apenas em 2012 que os primeiros estudos aplicados ocorreram.

No trabalho de Lu, Y. *et al.*²⁵ comprovou-se a viabilidade do uso do material com uma capacidade de 100mAh g⁻¹ por 30 ciclos sem diminuir o rendimento. Além disso, foram analisados vários análogos do PB e observou-se o seu bom desempenho. Na **Tabela 2** são mostrados alguns dados de capacidade específica do PB comparado com seus análogos e também comparado a um cátodo a base de fosfato, que é uma das classes mais utilizadas em cátodos de SIBs.

Tabela 2. Dados de capacidade específica do PB e alguns análogos

Descrição	Composto	Capacidade específica
PB	$KFe[Fe(CN)_6]$ ²⁵	24 mAh g ⁻¹
Análogos do PB	$NaFe_3Ni[Fe(CN)_6]_3$ ²⁸	48 mAh g ⁻¹
	$Na_2Co_3[Fe(CN)_6]_2$ ²⁷	48,3 – 59,8 mAh g ⁻¹
	$KCu[Fe(CN)_6]$ ²⁹	46 mAh g ⁻¹
A base de fosfato	$Na_2MnFe(PO_4)_2$ ¹⁷	93 mAh g ⁻¹

Obs.: As fórmulas experimentais não são exatamente como apresentadas na tabela, pois se tem estequiometrias fracionadas devido às vacâncias e defeitos presentes nas estruturas.

Observa-se que cátodo a base de fosfato, bastante utilizado, tem cerca do dobro da capacidade específica comparado ao PB e seus análogos. No entanto, considerando que os estudos aplicáveis do PB como cátodo de uma SIBs são relativamente recentes, há muito a se desenvolver e diversos estudos a serem realizados.

1.5 A química computacional e estudos eletroquímicos envolvendo SIBs e PB

Com o auxílio da química computacional é possível elucidar mecanismos de reações de diversos tipos, sendo que vários estudos com baterias recarregáveis já foram realizados por meio de cálculos de estrutura eletrônica.

Um dos primeiros trabalhos computacionais envolvendo SIBs foi desenvolvido por Hinuma *et al.*³⁸ que utilizou a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e método de Monte Carlo para a construção de diagramas de fase do composto P2-Na_xCoO₂ (0,5 ≤ x ≤ 1) e também determinação de propriedades estruturais, como parâmetros de rede de uma célula hexagonal, e com isso calculou-se energias de intercalações entre íons sódio.

Kim *et al.*³⁹ aplicou cálculos *ab initio* para determinar mecanismos de inserção de sódio no composto Na_{0,44}MnO₂ e foi possível identificar sete intermediários durante essa inserção e identificar várias propriedades

estruturais do composto, como número de ligantes coordenados, e também propriedades eletrônicas, competições entre metais na estrutura (Na e Mn) e efeitos de Jahn-Teller.

Lee *et al.*⁴⁰ investigou a capacidade cíclica em uma SIBs com o composto P2-Na_{0,67}-(Ni_{0,33}Mn_{0,67})O₂, utilizando DFT e foi determinada a alta difusão do íon sódio pela estrutura via cálculos NEB (*Nudged Elastic Band*).

Jiang *et al.*⁴¹ analisou uma SIB a base de PB, por meio de cálculos DFT e análise da densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*) mostrando como o cátodo se comporta com a inserção do átomo de sódio.

A grande maioria dos trabalhos computacionais envolve SIBs no estado sólido, no entanto é possível realizar análises em fase gasosa ou em solução, como o trabalho reportado por Chen *et al.*,¹⁸ que utilizou funções de base 6-311+G(d) e funcional de troca e correlação B3LYP, para a determinação de energias de ligação em um cátodo a base de PB.

Os estudos computacionais de SIBs são recentes, quando comparados aos estudos com LIBs. Com isso, há, ainda, diversos cátodos promissores que podem ser estudados por métodos computacionais no intuito de auxiliar a elucidação do mecanismo e obter informações das propriedades estruturais e eletrônicas.

Um aspecto importante dos PBs é a sua versatilidade e o número grande de análogos, permitindo assim explorar e melhorar o seu desempenho. A partir de cálculos teóricos é possível prever o efeito de uma substituição isomórfica na célula unitária, na estrutura eletrônica e em suas propriedades eletroquímicas. Nesta dissertação, pretende-se explorar e testar as técnicas computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade, para investigar o mecanismo da reação catódica do PB como cátodo de uma bateria recarregável de sódio.

2. METODOLOGIA

2.1 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A mecânica quântica foi desenvolvida a partir do início do século XX revelando a natureza probabilística e ondulatória da matéria e trouxe um novo paradigma para a nossa compreensão de sua estrutura. A resolução da equação de Schrödinger permitiu descrever com precisão as propriedades eletrônicas e elétricas dos átomos.⁴² Teorias e aproximações foram desenvolvidas para a resolução da equação de Schrödinger por meio de algoritmos computacionais eficientes. Estes métodos, como por exemplo, o *Hartree Fock* (HF) e *post-Hartree Fock*, estimam as funções de onda antissimétricas dos sistemas eletrônicos para calcular propriedades eletrônicas.⁴³ A partir destas funções é possível calcular, em princípio, todas as propriedades observáveis do sistema eletrônico. O quadrado da função de onda antissimétrica corresponde à densidade eletrônica que é uma propriedade observável.

A busca por um método que se utilize da densidade eletrônica como variável básica avançou em 1900, quando Drude propôs utilizar esta variável para tratar um gás ideal de elétrons. No entanto, somente em 1964, com a publicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn, a utilização da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, foi legitimada, dando origem à Teoria do Funcional de Densidade, DFT (do inglês, *Density Functional Theory*).⁴⁴ A simplificação das equações matemáticas e com o desenvolvimento de funcionais de troca e correlação mais precisos, tornou a DFT uma ferramenta essencial para a simulação de sistemas com grande número de átomos.

2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Considerando a equação de Schrödinger, a energia total do estado fundamental (E_0) de um sistema pode ser escrito como na Equação (2.1).

$$E_0 = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

Sendo \hat{T} operador da energia cinética, \hat{V}_e operador de repulsão elétron-elétron que inclui todos os termos clássicos e não-clássicos e $v(\mathbf{r})$ potencial externo, geralmente definido pela carga nuclear dos átomos.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o $v(\mathbf{r})$ é funcional único da $\rho(\mathbf{r})$. Assim, uma $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental tem um único $v(\mathbf{r})$. Portanto, conhecendo a $\rho(\mathbf{r})$ pode-se determinar o número de elétrons e o Hamiltoniano do sistema.^{42, 45}

O segundo teorema, descrito pelo princípio variacional, estabelece que a energia aproximada de um sistema com uma $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ aproximada é sempre maior ou igual à energia calculada com a densidade exata do sistema.^{42, 45} É importante salientar que como não existe um funcional de troca-correlação da densidade eletrônica exato, a energia calculada será sempre maior em relação a energia calculada com a densidade exata do sistema.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn estabeleceram a base do formalismo da DFT, no entanto, uma versão que permitisse a sua implementação em algoritmos computacionais apareceu um ano mais tarde com a publicação das equações de Kohn-Sham (KS).⁴⁶ As equações KS possibilitaram que a DFT pudesse ser aplicada em cálculos de estrutura eletrônica, para sistemas com muitos átomos.

2.1.2 Equações de Kohn-Sham (KS)

As equações de Kohn-Sham foram publicadas por Kohn e Sham em 1965.⁴⁶ Eles desenvolveram uma maneira de contornar o problema de buscar um funcional da densidade eletrônica para o termo da energia cinética.⁴⁶ Kohn e Sham separaram todos os termos que poderiam ser escritos como funcional da densidade eletrônica de forma explícita, e toda a parte que é desconhecida foi isolada como um novo funcional $G[\rho]$ e, assim, a Equação (2.1) é reescrita como apresentada na Equação (2.2).

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

Em que,

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.3)$$

Sendo $T[\rho]$ a energia cinética dos elétrons, que não interagem entre si (gás ideal de elétrons) e $E_{xc}[\rho]$ a energia de troca e correlação (XC) entre os elétrons e a parte da energia cinética que inclui a interação entre os elétrons.

O termo $T[\rho]$ pode ser obtido de forma exata para um sistema de referência, na qual os elétrons não interagem. A diferença entre a energia cinética real e a de um gás de elétrons que não interagem está inclusa formalmente na $E_{xc}[\rho]$ entre o $T[\rho]$ de referência e o real. No entanto o funcional $E_{xc}[\rho]$ exato não é conhecido e utiliza-se aproximações. Os diferentes funcionais de XC definem os diferentes métodos DFT existentes.

Assim a equação de KS pode ser resumida pela Equação (2.4).

$$\hat{H}^{KS}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

O termo \hat{H}^{KS} é chamado de Hamiltoniano de Kohn-Sham, e essa equação é resolvida por meio de ciclos autoconsistentes (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*).

Para este trabalho foram utilizadas as equações de KS para spin polarizado em que $\rho(\vec{r})$ é descrito pela Equação (2.5).

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Sendo $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ e $\rho^\beta(\mathbf{r})$ são as densidades de spin para elétrons α e β a polarização de spin.

O funcional de XC pode ser aperfeiçoado por alguns métodos, o primeiro deles é chamado de aproximação da densidade de spin local (LSDA, do inglês *Local Spin-Density Approximation*) que estima a energia de troca-correlação local considerando um gás de elétrons de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Assim a energia de XC é calculada separadamente,⁴⁷ e estão apresentadas nas Equações (2.6) e (2.7), considerando um sistema com spin polarizado.

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} \left[\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha(\mathbf{r}))^{4/3} + (\rho^\beta(\mathbf{r}))^{4/3}] d\mathbf{r} \right] \quad (2.6)$$

$$E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int [\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\rho, \zeta)] d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

O termo ζ é a função de polarização de spin.

Os funcionais de XC de Perdew-Zunger (PZ)⁴⁸ e Vosko-Wilk-Nusair (VWN)⁴⁷ são exemplos de funcionais que utilizaram a aproximação LSDA. A inclusão de informações sobre a não-homogeneidade da densidade eletrônica na vizinhança de um determinado ponto é uma forma encontrada para melhorar os funcionais de XC. O método que permite a inclusão desta informação é chamado de aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*). A Equação (2.6) é reescrita como apresentada na Equação (2.8).

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

Esse método é o mais utilizado pelos químicos teóricos atualmente e os principais funcionais são: Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE),⁴⁹⁻⁵⁰ Perdew-Wang,⁵¹ e Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP).⁵²⁻⁵³

Uma das grandes críticas à DFT é a auto-interação do elétron que é contabilizado nas equações. No intuito de melhorar a descrição do sistema, de modo que a auto-interação do elétron não fosse tão significativa, surgiram as correções da auto-interação (SIC, do inglês *Self-Interaction Corrections*). Um desses métodos são os parâmetros de Hubbard, que quando corrige as equações GGA (aplicadas neste trabalho), é chamado de GGA + U.

O fenômeno da correlação entre os elétrons é mais significativo em orbitais *d* e *f*, assim afetam principalmente metais, e algumas propriedades, como energia de bandas, são mal descritas se a metodologia não é do tipo SIC.⁵⁴

Assim, em 1963, John Hubbard desenvolveu um método empírico, baseado na descrição de fortes correlações existentes nos elétrons dos átomos com orbitais *d* preenchidos ou semipreenchidos.

Essas correlações deram origem a dois termos de correção, que podem ser obtidos teoricamente ou por meio semi-empírico. Para esse trabalho foi utilizado os termos de correção semi-empíricos, que são baseados em ajustes feitos para cada funcional de troca-correlação, utilizando dados de propriedades experimentais.⁵⁵

O primeiro termo U é chamado de parâmetro de Coulomb. Há também o parâmetro de troca que é representado pelo termo J .⁵⁴⁻⁵⁵ Os parâmetros U e J estão descritos nas Equações (2.9) e (2.10).

$$U = \frac{1}{(2l + 1)^2} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle = F^0 \quad (2.9)$$

$$J = \frac{1}{2l(2l + 1)} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m', m \rangle = \frac{F^2 + F^4}{14} \quad (2.10)$$

Em que V_{ee} é o operador de interação elétron-elétron, l e m são números quânticos secundário e de momento magnético, respectivamente. O termo F^0 significa o efeito da repulsão intereletrônica simétrica; e F^2 e F^4 o efeito da repulsão assimétrica, como ilustrado pela **Figura 6**.

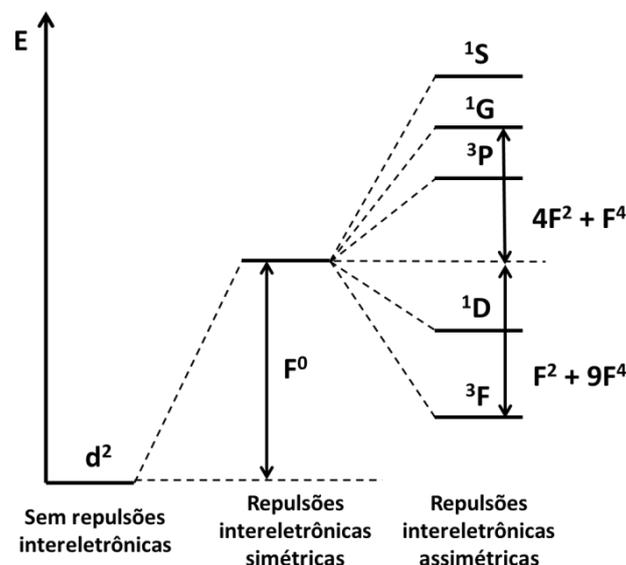


Figura 6. Exemplo dos termos F^0 , F^2 e F^4 por meio do diagrama de níveis eletrônicos do estado eletrônico d^2

Em resumo, os parâmetros de Hubbard podem ser simplificados pela Equação (2.11) em que U_{eff} é o parâmetro de Hubbard efetivo.

$$U_{eff} = U - J \quad (2.11)$$

Atualmente, diversos *softwares* podem simular sistemas químicos utilizando parâmetros de Hubbard, devido ao trabalho de Himmetoglu *et al.* que desenvolveu um método computacional eficiente para a implementação dos parâmetros de Hubbard em simulações computacionais.⁵⁶

2.2 Condições periódicas de contorno

Para a resolução da equação de Schrödinger é sempre necessário considerar um conjunto de funções apropriadas, chamada de conjunto de funções de base. Em um sistema com mais de um elétron necessita-se de considerar aproximações e essas aproximações são cada vez mais utilizadas com o aumento do número de elétrons do sistema de interesse.

Para tratar sólidos, é preciso buscar uma metodologia que seja facilmente aplicável às condições de limite periódicas e que permita desenvolver algoritmos eficientes. A utilização de ondas planas (PW, do inglês *Plane Wave*) como um conjunto de funções de base para descrever as funções de onda, e, conseqüentemente a densidade eletrônica, é a mais apropriada.⁴⁵

O método das ondas planas se baseia na descrição de sistemas com simetria translacional. A PW é descrita por uma função da forma $e^{i(k+G)r}$, em que G é um vetor de translação e k um vetor de onda, ambos no espaço recíproco. A função de onda pode ser representada pela Equação (2.12).

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Sendo $u_{nk}(\mathbf{r})$ a função periodicidade de uma rede cristalina.

A Equação (2.12) representa o Teorema de Bloch que diz que a equação de onda gera autofunções para uma partícula em um determinado potencial periódico, que são o produto de uma onda plana $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ e uma função que leva

em consideração a periodicidade da rede cristalina. Os vetores \mathbf{k} são encontrados na primeira zona de Brillouin, por meio de uma malha, seguindo o método de Monkhorst-Pack.⁵⁷

O grande desafio do uso do método das PW é o custo computacional, uma vez que, quanto maior o sistema maior o número de PW necessárias para a simulação.

Assim, em 1959, Phillips *et al.*⁵⁸ propôs o método do pseudopotencial que viabilizou o estudo de sistemas com grande número de elétrons. Esse método considera que os elétrons do caroço de cada átomo se comportam como no átomo livre, sem influência do ambiente químico. Desta forma, o caroço dos átomos é substituído por pseudopotenciais e o número de PWs necessária diminui. Para propriedades eletrônicas, magnéticas, termodinâmicas e estruturais de um sistema, os elétrons de valência são os mais importantes e devem ser considerados explicitamente e bem descritos.

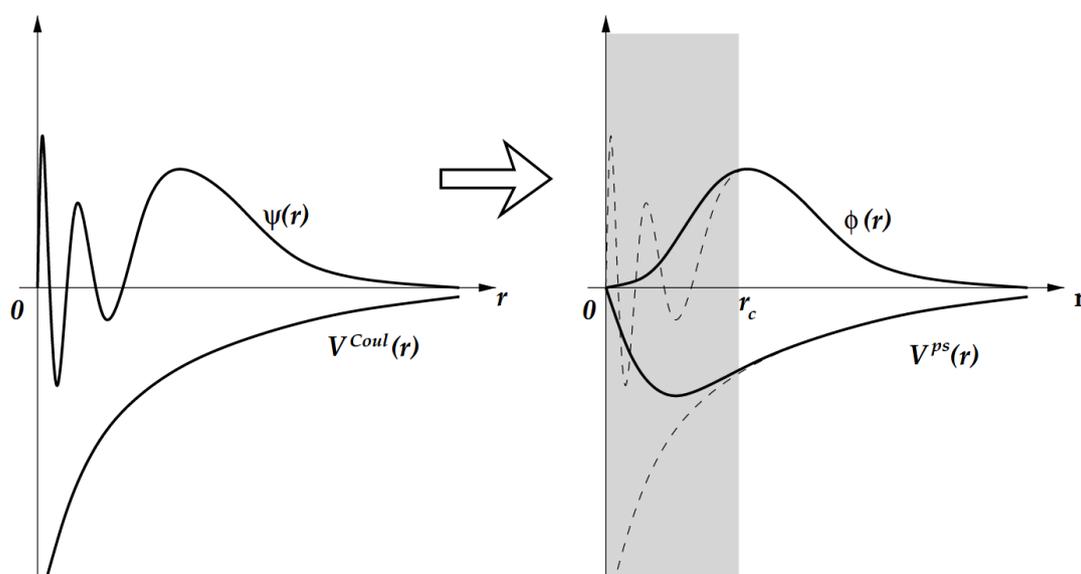


Figura 7. Representação esquemática do comportamento de uma pseudofunção de onda $\phi(r)$ e pseudopotencial $V^{ps}(r)$, a partir de uma função real $\psi(r)$ e potencial de Coulomb $V^{Coul}(r)$. Retirada do trabalho de Kaxiras, E.⁵⁹

Um exemplo do comportamento de uma pseudofunção de onda e um pseudopotencial é mostrado na **Figura 7**, em que a faixa em cinza representa os elétrons do caroço de um átomo, e a região posterior representa os elétrons

mais externos. É importante que o comportamento da pseudofunção de onda e do pseudopotencial na região posterior a faixa cinza seja condizente com o comportamento das funções reais.

Há pseudopotenciais para a maioria dos elementos da tabela periódica, e neste trabalho foram utilizados pseudopotenciais, do tipo *ultrasoft*, para todos os átomos do sistema de interesse.

Há condições que PW devem seguir, uma delas estabelece que a carga até um determinado raio de corte de duas funções de onda deve ser igual.⁶⁰ A família de pseudopotenciais *ultrasoft* utiliza um fator de compensação que corrige essa carga, por meio de uma aproximação, e diminui significativamente o número de PW.

2.3 Teoria quântica de átomos em moléculas

A teoria quântica de átomos e moléculas (QTAIM, do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) foi desenvolvida por Richard Bader,⁶¹ com o intuito de estudar propriedades da estrutura eletrônica de ligações químicas.⁶²

A QTAIM é um modelo baseado na análise topográfica da densidade eletrônica das moléculas, que considera a trajetória do gradiente dessa densidade com origem em um ponto localizado entre dois atratores, que são chamados de Pontos Críticos de Ligação,⁶³ que pode ser definido pela Equação (2.13).

$$\nabla\rho = \hat{i}\frac{d\rho}{dx} + \hat{j}\frac{d\rho}{dy} + \hat{k}\frac{d\rho}{dz}, \begin{cases} = \vec{0} \text{ (é ponto crítico)} \\ \neq \vec{0} \text{ (são todos os outros pontos)} \end{cases} \quad (2.13)$$

Por meio do cálculo da matriz Hessiana (\vec{H}), Equação (2.14), difere-se os pontos críticos existentes, entre ponto de máximo, mínimo ou de sela.

$$\vec{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Onde λ_1, λ_2 e λ_3 são curvaturas da variação da densidade eletrônica, ao longo das direções normais da matriz Hessiana.

Dentre as aplicações da QTAIM para a determinação de diferentes propriedades (de ligações e interações), foram calculadas nesse trabalho as cargas de Bader, partindo de uma superfície potencial.

2.4 Detalhes computacionais

Métodos computacionais são muito utilizados para a realização de análises estruturais e eletrônicas, pois permitem uma análise ao nível molecular.

Há diversos *softwares* que implementam os métodos da química quântica para essa finalidade. Este trabalho foi realizado utilizando o *software* PWscf com base nas rotinas de análise disponíveis no Quantum Espresso⁶⁴ e como programa de visualização, utilizou-se o VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*).⁶⁵

Foram realizados cálculos DFT com potencial de troca e correlação PBE⁴⁹ (Perdew, Burke e Ernzerhof) e pseudopotencial *ultrasoft* com a inclusão dos parâmetros de Hubbard. E as funções de base utilizadas são as ondas planas. O *software* Critic2 foi utilizado para a determinação de cargas de Bader⁶⁶ (cargas atômicas) com a aplicação da metodologia QTAIM.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Protocolo de simulação

Para a determinação do protocolo mais adequado de simulação, realizou-se vários testes com a intenção de determinar os parâmetros de cálculo. O intuito inicial era avaliar as condições em ambas as estruturas do PB, porém como algumas simulações apresentaram problemas na convergência do SCF, cada parâmetro foi analisado com base em uma estrutura diferente (PB “insolúvel” ou “solúvel”).

A **Tabela 3** contém todas as condições escolhidas para as simulações realizadas neste trabalho.

Tabela 3. Faixa de parâmetros testados e valores escolhidos para o protocolo de simulação computacional

Parâmetro	Sistema testado	Faixa testada	Valor escolhido
Energia de corte	PB “solúvel”	40 a 80 Ry Intervalos de 10 Ry	60 Ry
Magnetização	PB “insolúvel”	-20 a 20 μ_B Intervalos de 10 μ_B	20 μ_B
Hubbard para Fe(III)	PB “insolúvel”	U = 0 a 10 eV	U = 8 eV
Hubbard para Fe(II)	PB “insolúvel”	U = 0 a 10 eV	U = 6 eV
Malha de pontos K	PB “solúvel” PB “insolúvel”	Pontos gamma e 2x2x2	2x2x2

A energia de corte de 60 Ry está relacionada a uma variação da energia total menor que 1 mRy ($0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$), em relação às energias de corte maiores, garantindo, assim, uma boa precisão dos cálculos. Os valores de U6-J1 ($U_{\text{eff}} = U - J = 5,0 \text{ eV}$) e U8-J1 ($U_{\text{eff}} = 7,0 \text{ eV}$) para Fe(II) e Fe(III), respectivamente, permitiram uma descrição razoável do *band gap* do PB insolúvel de 1,35 eV (experimental 1,75 eV).²⁴ A malha de pontos K 2x2x2 se

mostrou suficiente para uma boa descrição do sistema. Em todos os cálculos reportados nesta dissertação foi utilizado este protocolo de cálculo.

No Apêndice I há maiores detalhes do protocolo, com gráficos e discussões sobre os valores escolhidos.

3.2 Azul da Prússia “insolúvel”

O azul da prússia (PB) “insolúvel”, como citado na seção 1.3 da Introdução, está presente em $\frac{3}{4}$ de uma amostra sólida desse composto, segundo Buser *et al.*²⁰ Por isso, optou-se inicialmente a investigar o PB “insolúvel”, cuja estrutura cristalográfica é mostrada na **Figura 8**. Nessa estrutura, há 6 moléculas de água, sendo todas ligadas quimicamente aos átomos de Fe(III) completando a sua coordenação. É preciso salientar que nessa estrutura os átomos de Fe(III) não são equivalentes. Na célula unitária, três átomos de Fe(III) tem duas moléculas de água coordenadas (Fe(III)-OH₂), e um átomo de Fe(III) está coordenado a seis isocianetos (Fe(III)-NC).

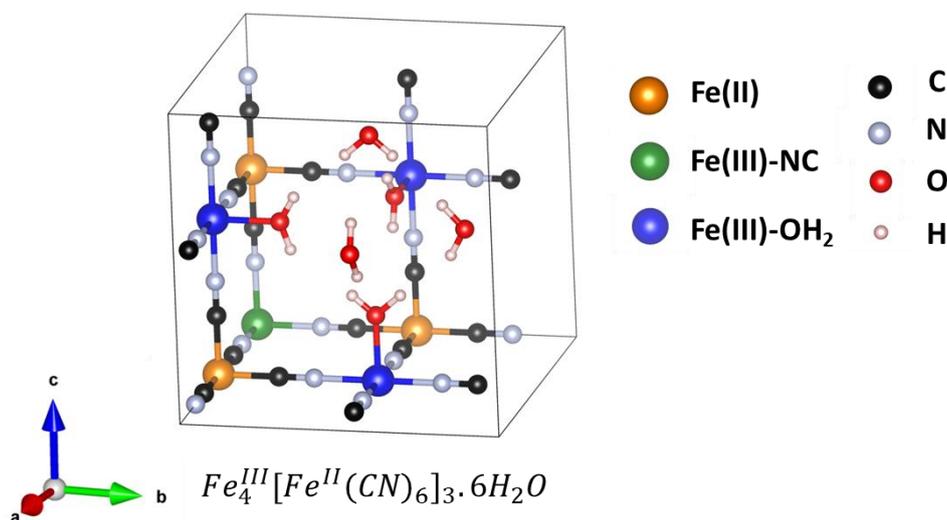


Figura 8. Estrutura do PB “insolúvel” utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química.

As moléculas de água fracamente ligadas levam a uma superfície de energia potencial (SEP) muito rasa, o que dificulta encontrar pontos

estacionários na superfície de energia potencial. Os métodos numéricos de otimização, por exemplo, o método BFGS ou damp, utilizado para a otimização de geometria e a relaxação da célula unitária, demonstrou-se incapaz de encontrar um ponto estacionário na SEP.

Por se tratar de um sistema com dados cristalográficos bem definidos, decidiu-se realizar cálculos de estrutura eletrônica com a estrutura cristalográfica²⁰ congelada, na expectativa de obter informações sobre as propriedades eletrônicas do sistema.

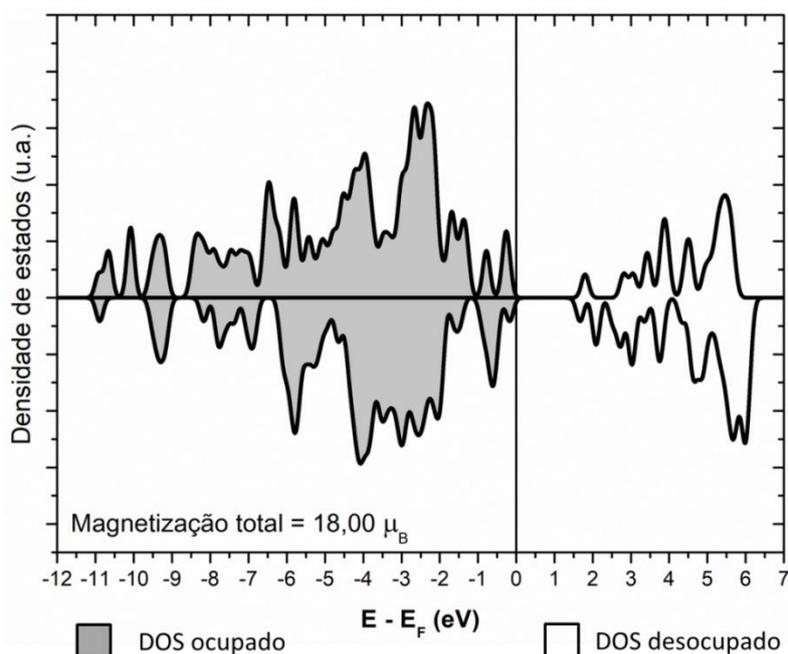


Figura 9. Densidade de Estados (DOS) referente ao PB “insolúvel” e a magnetização total.[§]

O valor de magnetização total (M_{tot}), apresentado na **Figura 9**, é calculado pela diferença entre a integração da área do DOS *up* e DOS *down* ocupados e possui informações sobre o número de elétrons desemparelhados. Por exemplo, em um sistema de spin compensado, que não há elétrons

[§] A interpretação de um gráfico de DOS e PDOS é análoga a um diagrama de orbitais moleculares. No eixo das ordenadas, têm-se o número de orbitais que contribuem para a formação de uma determinada densidade de estado (considerando todos os átomos na estrutura periódica). No eixo das abscissas, tem-se a energia dos estados eletrônicos subtraídos pela energia de Fermi (E_F). Fazendo uma analogia com a química molecular, E_F é similar à energia do orbital homo. Assim, a linha $x = 0$ separa as densidades de estados ocupadas ($x < 0$) e desocupadas ($x > 0$). E as densidades de estados *up* (*spin up*) estão acima da linha divisória y , e *down*, abaixo da mesma.

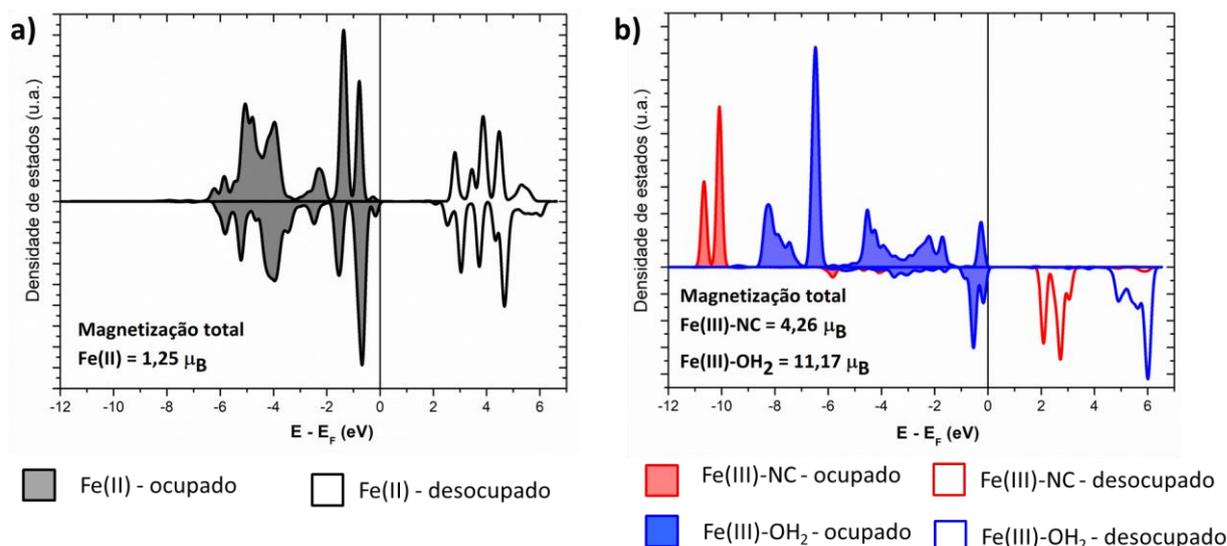


Figura 11. Gráficos PDOS dos orbitais d dos átomos de a) Fe(II) e b) Fe(III)-NC e Fe(III)-OH₂ com as magnetizações totais, para Fe(II) e Fe(III)-OH₂ é referente à contribuição de três átomos e para Fe(III)-NC é referente à contribuição de um átomo.

Para os átomos de Fe(II) coordenado pelo grupo cianeto, CN⁻, de campo forte, espera-se que a configuração eletrônica seja $t_{2g}^6 e_g^0$. No caso do Fe(III), assumindo a simetria octaédrica local, e levando-se em conta que está ligado por meio do átomo de nitrogênio do grupo cianeto, o que o torna de campo fraco, espera-se a configuração eletrônica $t_{2g}^3 e_g^2$. Dados de Mössbauer e difração de nêutrons demonstram inequivocamente que o PB tem Fe(II) de spin baixo e Fe(III) de spin alto. Para maiores detalhes sugerimos ao leitor ver os trabalhos de Robin *et al.*,²⁴ Herren *et al.*²⁶ e Ito *et al.*²²

Os cálculos PBE/Ondas Planas indicam que cada átomo de Fe(II) apresenta densidade de spin da ordem de 0,4 μ_B e para cada átomo de Fe(III) apresenta valores da ordem de 4,26 μ_B para o grupo Fe(III)-NC, e cerca de 3,7 μ_B para o grupo Fe(III)-OH₂. A diminuição da densidade de spin sobre este grupo se deve provavelmente a quebra de simetria de um ambiente O_h para D_{4h}, o que remove a degenerescência dos orbitais e_g se desdobrando em a_{1g} e b_{1g} ; e t_{2g} para e_g e b_{2g} permitindo, assim, a sobreposição com os orbitais dos ligantes e a parcial compensação de spin.

Os dados de análise das cargas de Bader estão apresentados na **Tabela 4**, considerando a média dos valores de cada tipo de átomo.

Tabela 4. Valores médios das cargas de Bader para todos os átomos da estrutura do PB “insolúvel” (e).

Átomo	Carga de Bader PB		Nº de oxidação
Fe(II)	1,077		2
Fe(III)-OH ₂	1,595		3
Fe(III)-NC	1,894		3
C	1,970	Grupo CN ⁻	-1
N	-2,521	-0,551	
O	-1,865	Grupo H ₂ O	0
H	0,933	0,001	

As cargas de Bader são coerentes com as cargas formais do sistema. A carga do Fe(III)-NC é $\sim 0,8 e$ maior do que a carga do Fe(II), sendo, portanto, próxima da diferença entre as cargas teóricas dos mesmos. Porém, o mesmo não ocorre para a carga do Fe(III)-OH₂. Há diferença de $\sim 0,5 e$, indicando um átomo de ferro com carga menor. O desvio pode ser analisado pela presença dos ligantes água em três dos quatro átomos de Fe(III) presentes na célula unitária. Os dois diferentes sítios de Fe(III) estão representados na **Figura 12**.

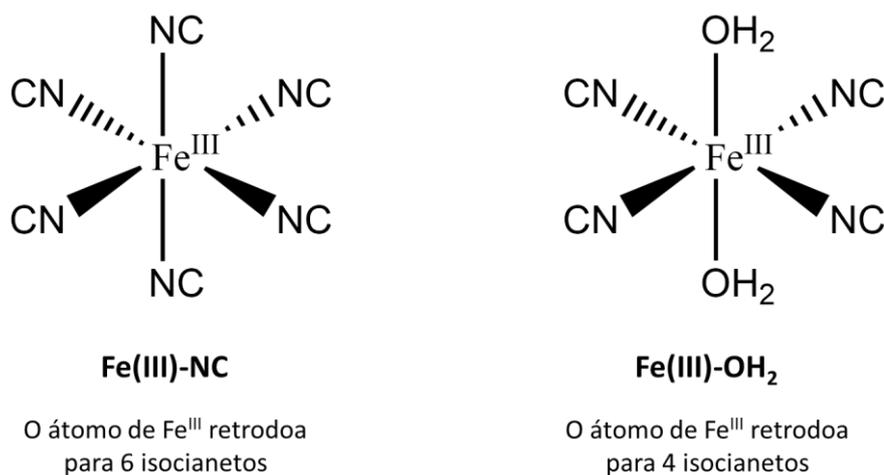


Figura 12. Esquema dos sítios de Fe(III). À esquerda o sítio Fe(III)-NC e à direita o sítio Fe(III)-OH₂.

A molécula de água é um doador σ e o grupo cianeto, ligando pelo átomo de nitrogênio, é um doador σ e receptor π . A presença do ligante água

aumenta a densidade eletrônica no átomo de ferro. Por isso, a carga de Bader no sítio Fe(III)-OH₂ é menor que nos sítios Fe(III)-CN.

3.3 Azul da Prússia “solúvel”

Para análise do PB “solúvel” partiu-se da estrutura cristalográfica inicial. Para manter a neutralidade da estrutura é necessário incluir quatro átomos de sódio como contra-íons, que substituem as moléculas de água de hidratação na cavidade cúbica, como mostrada na **Figura 13**.

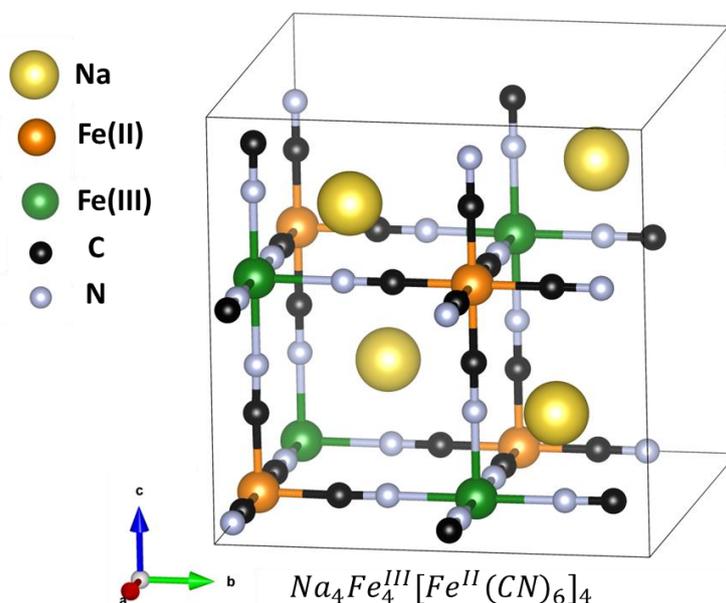


Figura 13. Estrutura do PB “solúvel” utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química.

Na maioria dos estudos da literatura os átomos de potássio são utilizados como contra-íons.^{24, 67-68} Como é de intuito desse trabalho analisar o PB como uma bateria de sódio, optou-se por utilizar íons sódio como contra-íons.

Para o PB “solúvel” não há distinção entre os átomos de Fe(III), todos estão ligados apenas a isocianetos. Dificuldades para realizar o cálculo auto-consistente (SCF) foram observados para este sistema. A alta simetria leva a degenerescência dos estados eletrônicos, e o problema de auto-interação

presente nos funcionais de troca-correlação utilizados, invariavelmente leva a problemas de convergência. Técnicas numéricas disponíveis foram utilizadas sem sucesso para tentar obter a convergência do cálculo SCF.

Uma simulação teste foi realizada substituindo os átomos de Fe(III) por Al(III) para identificar se átomos de camada aberta poderiam ser a causa desta dificuldade. Porém, a estrutura com alumínio também não convergiu.

Assume-se, portanto, que essa dificuldade de convergência deve se estender para todos os outros sistemas semelhantes.

A fim de se obter informações que possam servir de comparação, considerou-se uma estrutura em que o cálculo SCF convergiu usando um critério de convergência de 10^{-2} Ry para a energia (valor *default*: 10^{-5} Ry) e mediu-se os comprimentos de ligação da estrutura para comparar com dados experimentais, que estão apresentadas na **Tabela 5**. Para este sistema, utilizou-se a estrutura cristalográfica como ponto de partida e realizou a otimização da geometria e dos parâmetros de rede.

Tabela 5. Dados estruturais do PB calculado, experimental e o erro relativo, em Å.

Comprimento de ligação	Calculado	Experimental	Erro
Fe(II)-C	1,901	1,924(13)	0,02
Fe(III)-N	2,099	2,038(11)	0,06
C-N	1,171	1,122(17)	0,05
Parâmetro de rede	10,393	10,166	0,23

Os comprimentos de ligação da estrutura simulada se aproximam dos valores experimentais com erros na segunda casa decimal para cada comprimento de ligação.

Esses pequenos erros podem estar associados aos problemas de convergência e, também, pelo fato de que no sólido as duas estruturas “solúvel” e “insolúvel” do PB co-existem. Contudo para esse cálculo computacional foi contemplado apenas a estrutura “solúvel”.

O maior erro encontrado foi na distância C-N, que possui um comprimento de ligação calculado maior do que o valor experimental. Esse erro pode ser devido à retrodoação mais efetiva do Fe(II) para o C, fortalecendo a

ligação Fe(II)-C e enfraquecendo a ligação C-N. Assim acredita-se que o modelo computacional adotado tende a fazer o sistema ser mais covalente do que o sistema real, afetando os comprimentos de ligação.

Observa-se que a descrição estrutural na simulação computacional se aproxima da estrutura real, seguindo algumas tendências importantes, como, por exemplo, a ligação Fe(II)-C é menor do que Fe(III)-N. Os erros nas distâncias de ligação estão ligeiramente maiores do que os erros esperado para o nível de cálculo PBE/Ondas planas.

Com a descrição estrutural satisfatória seguiu-se para as análises eletrônicas de DOS e PDOS. A **Figura 14** apresenta o gráfico referente ao DOS.

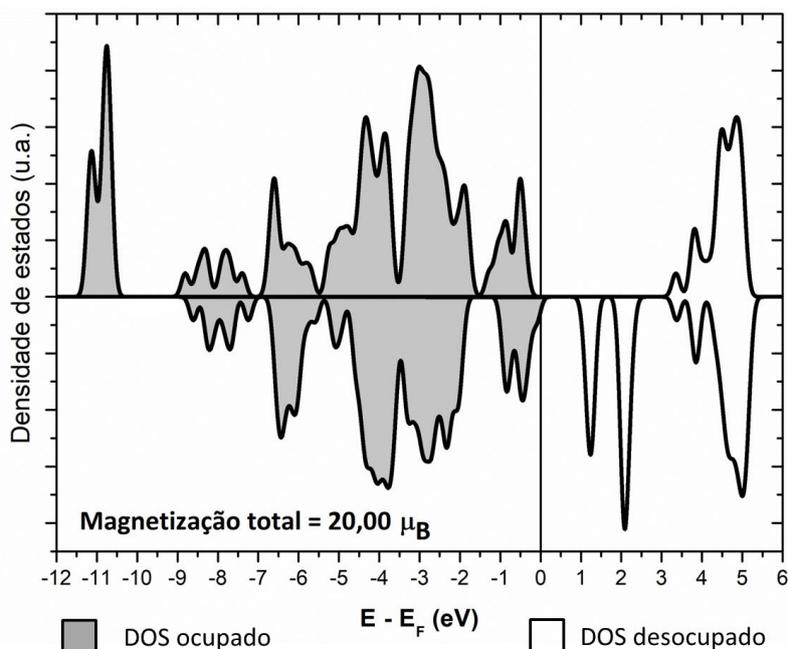


Figura 14. DOS referente ao PB “solúvel” e a magnetização total.

Estimou-se o *band gap* de $\sim 0,9$ eV que é um valor menor do que o encontrado para PB “insolúvel” e cerca de 0,85 eV menor que o valor experimental. É preciso lembrar que o valor experimental é de um sólido que contém cerca $1/4$ de PB “solúvel”. A presença do *band gap* é um aspecto importante, pois sabe-se que os funcionais de troca-correlação GGA tendem a subestimar o *band gap*.

A magnetização total é de $20,00 \mu_B$, exatamente o valor esperado, como mostrado pelas distribuições eletrônicas da **Figura 10**. O valor da integração para cada átomo não necessariamente é o valor teórico, pois depende do caráter covalente do sistema. No entanto para a integração no DOS, que considera todos os átomos, os valores devem ser próximos.

A análise mais precisa pode ser realizada com os dados de PDOS, mostrados na **Figura 15**.

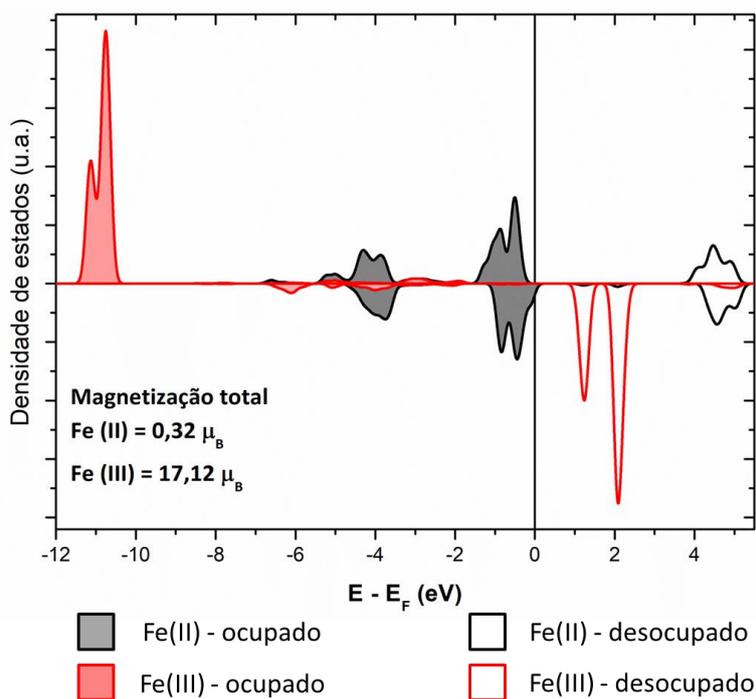


Figura 15. Gráficos PDOS dos orbitais *d* dos átomos de Fe(II) e Fe(III) com as magnetizações totais, para Fe(II) e Fe(III) é referente à contribuição de quatro átomos de ferro.

Nessa análise observa-se a coerência dos dados com as distribuições eletrônicas da **Figura 10**. O Fe(II) possui densidades de estados spin *up* e *down* ocupadas de forma quase equivalentes ($t_{2g}^6 e_g^0$), tendo valor de magnetização total próximo de zero. E o Fe(III) possui apenas densidades de estados spin *up* ocupadas e apenas spin *down* desocupadas ($t_{2g}^3 e_g^2$), e o valor da integração de $17,12 \mu_B$ é um pouco divergente do teórico ($20,00 \mu_B$), devido provavelmente ao caráter covalente da ligação Fe(III)-N, levando a compensação de spin.

Os dados podem ser comparados com resultados experimentais. O espectro eletrônico experimental e o diagrama de orbitais moleculares do PB são apresentados na **Figura 16**.

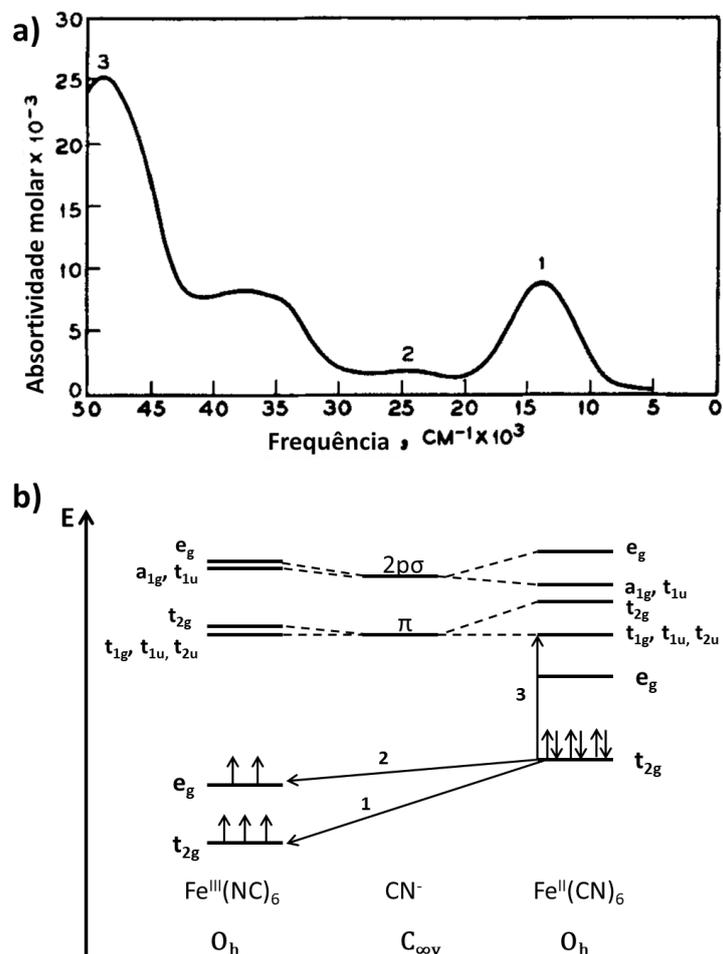


Figura 16. a) Espectro eletrônico experimental do PB e b) Diagrama de orbitais moleculares do PB. Adaptado do trabalho de Robin *et al.*²⁴

Observa-se no espectro eletrônico experimental que há três bandas, sendo a primeira delas (1) na região de 14700 cm^{-1} ($680,3 \text{ nm}$ ou $1,82 \text{ eV}$). Essa região do espectro é responsável pela cor azul do composto (Apêndice II). É possível comparar com o PDOS da **Figura 15**, em que a diferença entre a última densidade de estado ocupada e a primeira desocupada é $\sim 1,69 \text{ eV}$. Esse valor, bem próximo do valor experimental, é referente à transição de um elétron do $\text{Fe}(\text{II})$ para o $\text{Fe}(\text{III})$ como visto na **Figura 15** e exemplificado pela **Figura 16b**. É considerada uma transição proibida por Laporte (transição d-d) embora a quebra de simetria facilita a transição eletrônica.

A segunda banda do espectro (2) na região de 25000 cm^{-1} ($3,09\text{ eV}$) é referente a transição $e_g(\text{Fe}^{\text{III}}) \leftarrow t_{2g}(\text{Fe}^{\text{II}})$ e nos gráficos PDOS é $\sim 2,54\text{ eV}$, é também uma transição proibida por Laporte.

E a terceira banda na região de $45000\text{-}50000\text{ cm}^{-1}$ ($5,57\text{-}6,20\text{ eV}$) é referente à transferência de carga do $\text{Fe}(\text{II})$ para os ligantes cianetos. Para visualizar essa transição na simulação desse trabalho, o gráfico PDOS, na **Figura 17**, é apresentado com a soma das contribuições de todos os ligantes cianetos da estrutura.

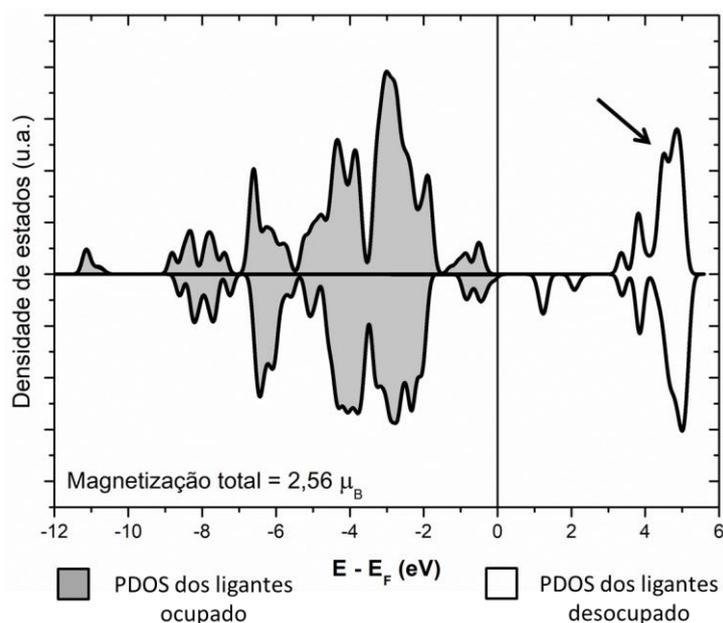


Figura 17. PDOS da soma de todos os orbitais dos ligantes cianeto da estrutura do PB “solúvel”, com a magnetização total.

Desconsiderando as densidades de estados de pouca intensidade na região de 1 eV e considerando o primeiro pico com alta intensidade no PDOS na banda de condução, tem-se o valor de $4,96\text{ eV}$ (indicado pela seta na **Figura 17**). Essa transição é permitida por Laporte e por isso apresenta maior intensidade do que as demais, na **Figura 16a**.

As três transições presentes no espectro eletrônico experimental são observadas nos gráficos PDOS teóricos, sendo que há, apenas, um deslocamento para menores energias nos valores teóricos quando comparados com os valores experimentais.

Os valores médios das cargas de Bader para cada tipo de átomo estão apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6. Valores médios das cargas de Bader para todos os átomos da estrutura do PB “solúvel” (*e*).

Átomo	Carga de Bader		Nº de oxidação
Fe(II)	0,973		2
Fe(III)	1,953		3
C	1,807	Grupo CN ⁻	-1
N	-2,455		
Na	0,962		1

As cargas dos átomos de Fe(II) e Fe(III) são coerentes. O caráter covalente das ligações Fe(II)-CN-Fe(III) indica que há transferência de carga do CN⁻ para os centros metálicos. O grupo CN⁻ tem carga negativa menor do que o esperado, devido à transferência de carga para o átomo de ferro.

Para os átomos de sódio, que são apenas contra-íons na estrutura, o valor da carga de Bader é praticamente o número de oxidação, evidenciando o caráter iônico que esse átomo apresenta nessa estrutura e sua posição de espectador.

Em uma análise geral, os comprimentos de ligação do PB “solúvel” simulado e o PB experimental se aproximam, indicando boa descrição estrutural. Os dados do gráfico DOS mostram o *band gap* de um semiconductor, como esperado por dados da literatura,²⁴ e apresentam uma magnetização total coerente com os valores teóricos esperados.

Os dados de PDOS para os átomos de ferro mostram a descrição correta da densidade eletrônica, e os valores de magnetização são próximos dos valores esperados. E a análise das cargas de Bader apresenta a descrição relativa coerente para os átomos de ferro.

Com base nessa discussão apresentada, considerou-se que o modelo adotado para o PB “solúvel” é suficiente para a descrição do sistema de interesse.

3.4 Azul da Prússia como cátodo de uma bateria de íons sódio

3.4.1 PB “solúvel” como cátodo

O PB “solúvel” apresenta estrutura bem definida, com átomos de ferro rodeados por grupos cianetos sem a presença de moléculas de água. Por isso, o PB “solúvel” foi escolhido para iniciar o estudo do mecanismo de reação catódica.

O PB “solúvel” apresenta em sua estrutura neutra íons de sódio (4 íons em cada célula unitária), 4 átomos de Fe com alto spin ($\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{III})$) e 4 átomos de Fe de baixo spin ($\text{Fe}^{\text{LS}}(\text{II})$).

Partindo-se do pressuposto que o PB “solúvel” está ligado a um circuito elétrico com um anodo de sódio metálico, mais íons de sódio migram para o PB “solúvel”, que é o cátodo da bateria, reduzindo os átomos de Fe(III) para Fe(II) e obtendo, assim, a estrutura que será chamada de branco da Prússia (PWh, do inglês *Prussian White*), conforme sugerido por Ozeki *et al.*⁶⁹

Em uma bateria real, o átomo de sódio entra na cavidade do PB já na forma de íon Na^+ , e os elétrons passam pela parte elétrica reduzindo os átomos de $\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{III})$ para $\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{II})$.¹⁷ Nas LIBs é semelhante, há a difusão de íons Li^+ para o cátodo.⁷⁰ Porém, para essa simulação seria necessário considerar outras partes da bateria recarregável que não são consideradas no modelo adotado, pois é de interesse estudar apenas o mecanismo de reação catódica.

Durante o processo de recarga da bateria, a estrutura do PWh é oxidada, inicialmente, $\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{II})$ para $\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{III})$, recuperando o PB na sua forma original, e, numa segunda etapa, há a possibilidade de oxidar o $\text{Fe}^{\text{LS}}(\text{II})$ para $\text{Fe}^{\text{LS}}(\text{III})$, obtendo a estrutura que será chamada de amarelo da Prússia (PY, do inglês *Prussian Yellow*).

Inicialmente, seguiu-se o modelo de reação catódica mostrada na **Figura 18**. Ao acrescentarmos átomos de sódio na estrutura, elétrons fluem para a matriz e reduzem os átomos de Fe(III) para garantir a eletroneutralidade do sistema.

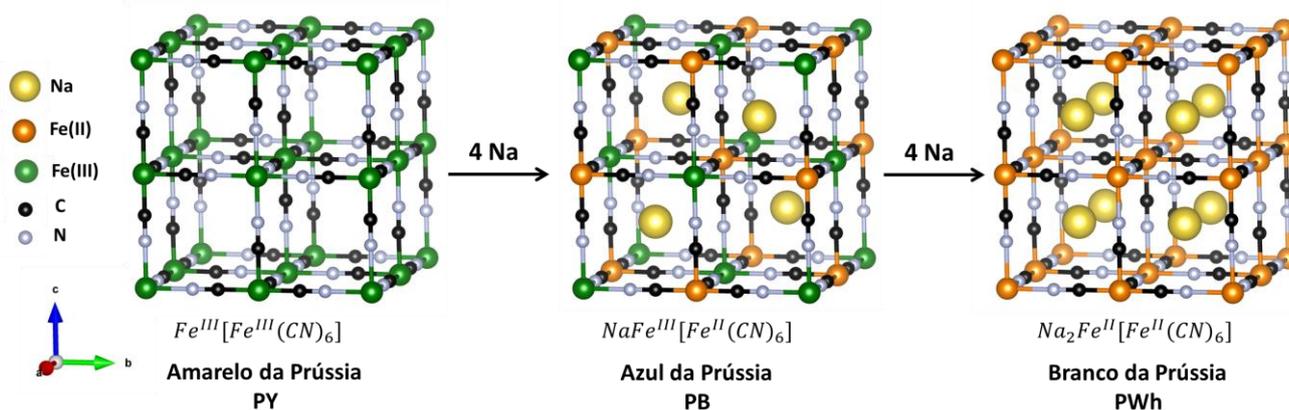


Figura 18. Esquema do modelo da reação catódica do PY ao PWh com a inserção de átomos de sódio e as respectivas fórmulas químicas.

Para o branco da Prússia (PWh), a estrutura considerada para as análises está apresentada na **Figura 19**.

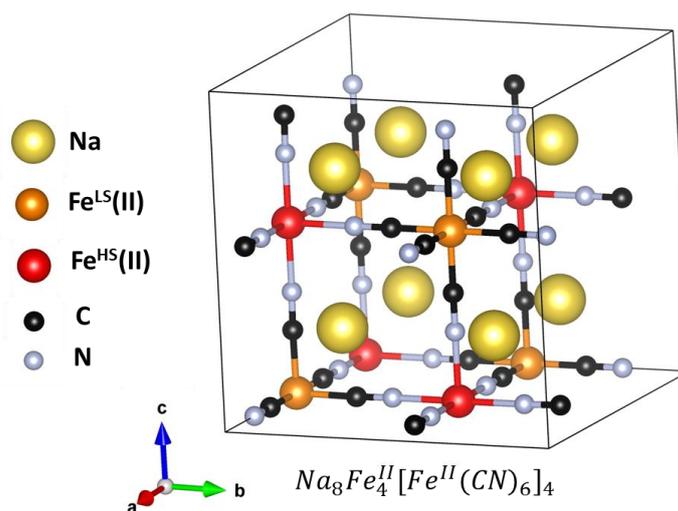


Figura 19. Estrutura da célula unitária do PWh utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química.

As simulações para o PWh foram realizadas por meio de cálculos SCF, sem relaxação da estrutura. Espera-se que a adição dos átomos de sódio deve levar ao aumento da pressão interna do sistema, e conseqüentemente a um pequeno aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina.

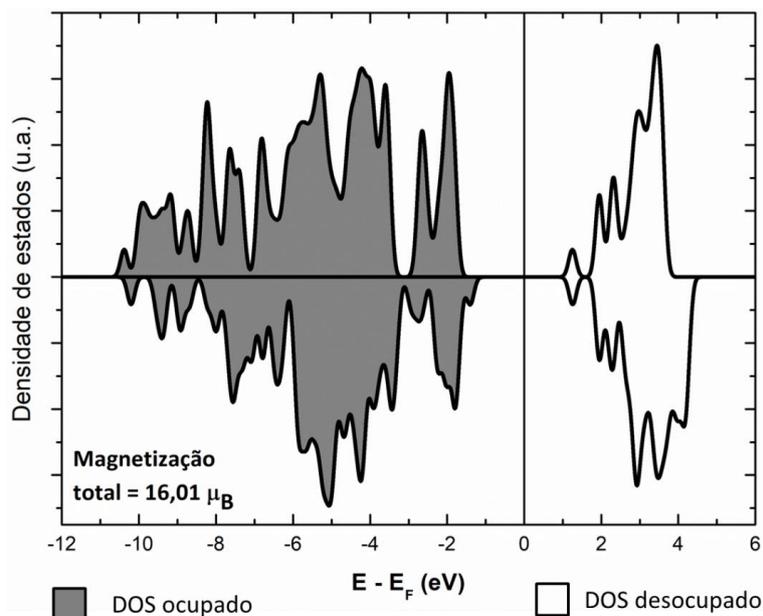


Figura 20. DOS referente ao PWh da bateria de sódio com a respectiva magnetização total.

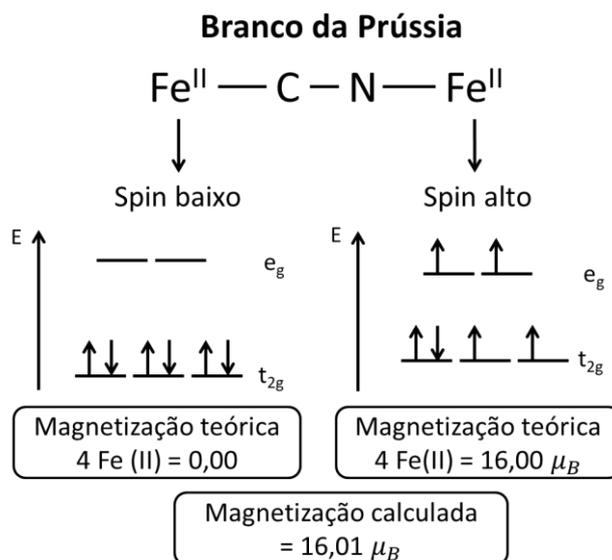


Figura 21. Esquema demonstrativo da distribuição eletrônica teórica dos diferentes átomos de ferro da estrutura do PWh, juntamente com a magnetização teórica e calculada.

A partir dos dados de DOS, **Figura 20**, pode-se observar que tem-se um semicondutor, com *band gap* de 1,87 eV (663,02 nm), ou seja, deslocou para energias mais altas. De acordo com estes dados, o composto continua apresentando coloração azul (Apêndice II), embora o composto perca sua cor,

apresentando cor branca.⁷¹ Porém, é importante lembrar que apenas $1/4$ do sólido é PB “solúvel” (ou PWh “solúvel” após a redução). No item 3.4.2 será mostrado que para o PWh “insolúvel” não haverá *band gap*, apresentando, portanto, coloração branca.

O valor de magnetização total é coerente com a distribuição eletrônica teórica (**Figura 21**), tendo apenas quatro elétrons desemparelhados por átomo, devido a compensação de spin parcial com a redução dos átomos de Fe(III).

Os resultados de PDOS foram comparados aos dados já obtidos para a estrutura PB “solúvel”, e estão apresentados na **Figura 22**.

Pela **Figura 22a**, referente aos átomos de Fe(II) spin baixo, observa-se apenas um deslocamento das densidades de estados para menores energia. As magnetizações totais possuem valores próximos, sendo que no PWh há maior compensação de spin, que é coerente a um sistema que tenha mais elétrons, e conseqüentemente, o grupo cianeto será mais rico em elétrons e a doação σ para os átomos de Fe^{LS}(II) é mais efetiva.

Na **Figura 22b** é analisada a possível redução dos átomos de Fe(III) ($t_{2g}^3 e_g^2$) para Fe(II) ($t_{2g}^4 e_g^2$). Em um sistema que é predito ser paramagnético na extensão de cinco elétrons, possui agora uma compensação de spin, como mostrado pela distribuição eletrônica teórica, na **Figura 21**. Na PDOS tem-se densidades de estados spin *down* que antes não estavam presentes, e também é observada a perda de degenerescência. Há também diminuição da densidade de estados desocupados. A compensação de spin é também observada pela magnetização total que diminui de 17,12 para 15,12 μ_B .

É importante observar que a distribuição $t_{2g}^4 e_g^2$ apresenta distorção tetragonal e, portanto, teria uma compressão das ligações em uma das direções do eixo cartesiano. Como os orbitais t_{2g} apontam nas bissetrizes do eixo cartesiano, essa distorção é pequena e pode afetar os comprimentos de ligação de forma sutil.

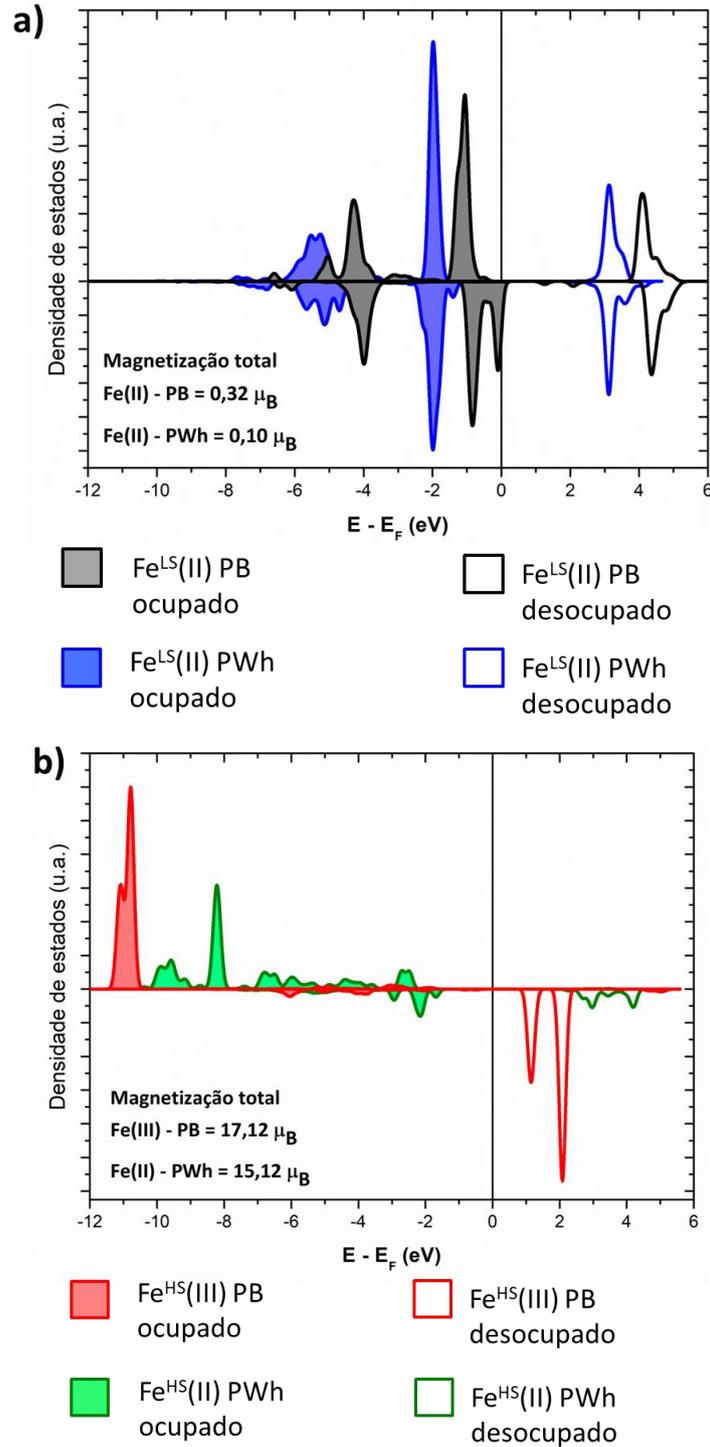


Figura 22. PDOS referente aos orbitais d dos átomos de a) $\text{Fe}^{\text{LS}}(\text{II})$ do PB e PWh; b) $\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{III})$ do PB e $\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{II})$ reduzido do PWh.

É preciso salientar que os cálculos foram realizados com a estrutura congelada. Não houve relaxamento da estrutura, conseqüentemente a distorção tetragonal não é considerada, isso pode afetar o *band gap* e, levemente, a distribuição do DOS.

Os resultados das cargas de Bader para o PWh estão na **Tabela 7**.

Tabela 7. Valores médios das cargas de Bader para todos os átomos da estrutura do PB “solúvel”, do PWh e a diferença entre estes (e).

Átomo	Carga PB		Carga PWh		Diferença	
Fe ^{LS} (II)	0,973		0,939		0,034	
Fe ^{HS} (III) – PB Fe ^{HS} (II) – PWh	1,953		1,497		0,456	
C	1,807	Grupo CN ⁻	1,829	Grupo CN ⁻	0,022	Grupo CN ⁻
N	-2,455	-0,648	-2,554	-0,725	-0,099	-0,077
Na	0,962		0,957		0,005	

Com base na última coluna da tabela observa-se que para os átomos Fe^{LS}(II), C, N e Na, as diferenças são da ordem de $10^{-2} e$, sendo portanto bem próximas de zero. Para o átomo Fe(III)-PB a diferença é mais expressiva, $\sim 0,5 e$. Este valor se deve provavelmente ao fato de que a ligação Fe-NC tem caráter covalente, e parte da carga é transferida para o cianeto. Isso é observado pela maior carga sobre o átomo de nitrogênio. O volume atômico permanece pouco alterado, pois a estrutura não foi relaxada, e, conseqüentemente, a integração da densidade leva a um valor maior do que o esperado.

É interessante observar que os átomos de Fe^{HS}(II) possuem densidades de estados semelhantes aos dos átomos de Fe(III) do sistema PB “insolúvel” do item 3.2 dos Resultados e Discussão (**Figura 11**).

Para o amarelo da Prússia (PY), a estrutura considerada para as análises está apresentada na **Figura 23**.

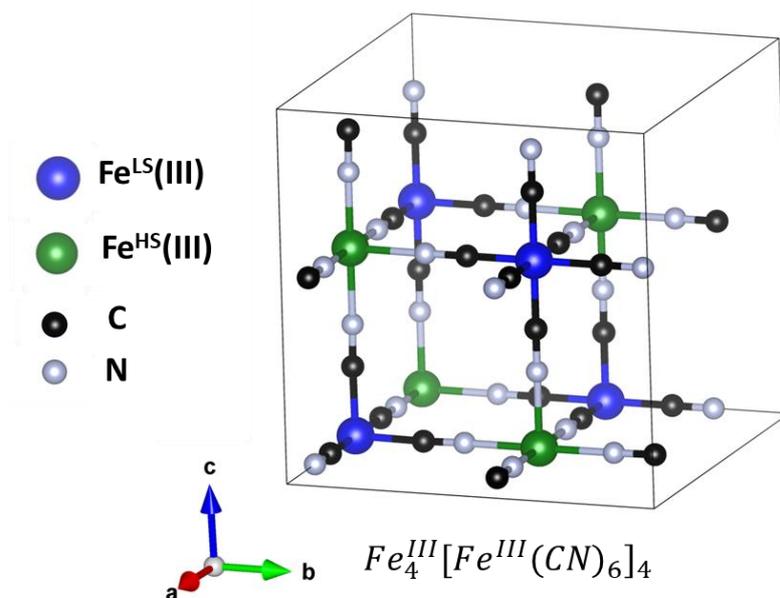


Figura 23. Estrutura da célula unitária do PY utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química.

Assim como para o PWh, para o PY foram realizadas as análises da DOS e PDOS, na **Figura 24** e **Figura 25**. E o esquema apresentado na **Figura 26** auxilia na interpretação dos resultados.

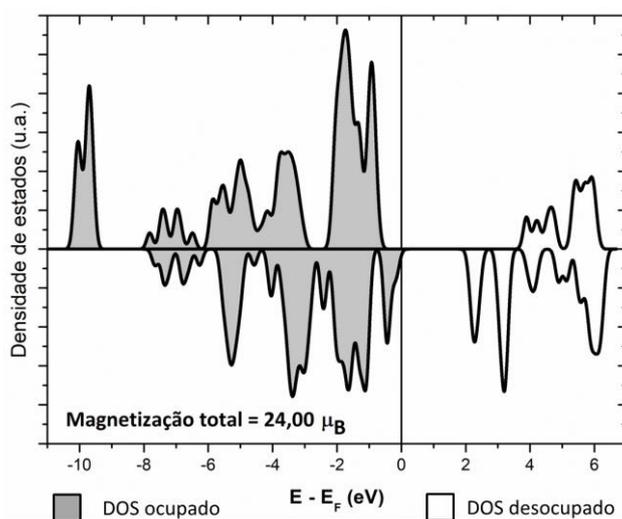


Figura 24. DOS referente ao PY e a magnetização total

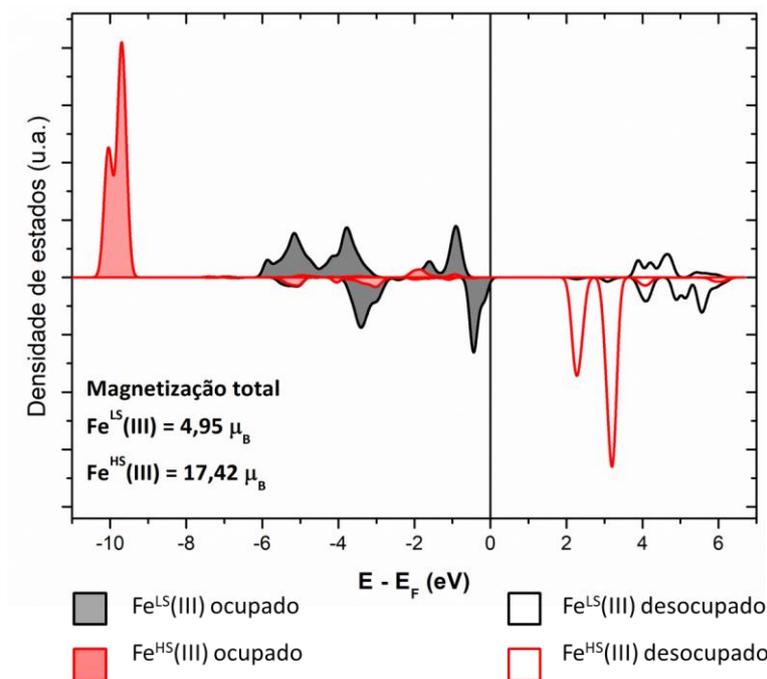


Figura 25. PDOS referente aos orbitais *d* dos átomos de ferro do PY, com a magnetização total.

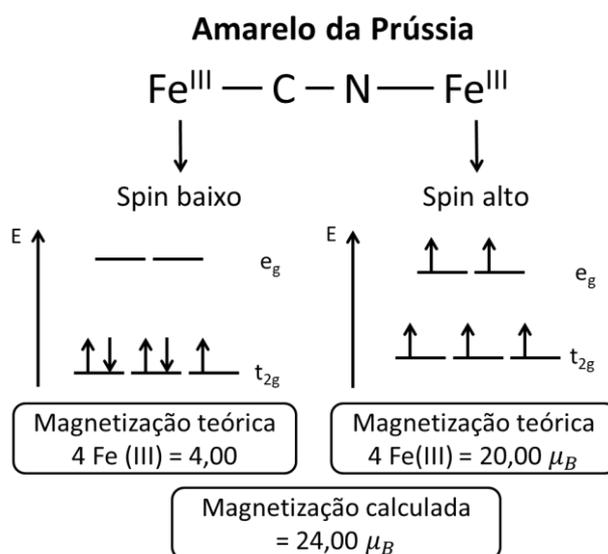


Figura 26. Esquema demonstrativo da distribuição eletrônica teórica dos diferentes átomos de ferro da estrutura do PY, juntamente com a magnetização teórica e calculada.

Pela **Figura 25**, observa-se que para o $\text{Fe}^{\text{HS}}(\text{III})$ a distribuição das densidades de estados são semelhantes ao do PB. Como nesses átomos não ocorreu redução, é coerente que sejam iguais ao PB. Para $\text{Fe}^{\text{LS}}(\text{III})$ o valor de magnetização total se distancia de zero, e é evidência de que ocorreu redução

nesses átomos e os mesmos perderam a compensação total de spin, sendo também coerente com a distribuição eletrônica $t_{2g}^5 e_g^0$.

Com base em todas as simulações realizadas e seus respectivos resultados obtidos, é possível calcular o potencial de redução do PY para o PB, e do PB para o PWh. As reações globais (Equações 3.3 e 3.5) são obtidas pelas Equações (3.1), (3.2) e (3.4):



Os valores de ΔE^{PY+4Na} e ΔE^{PB+4Na} são obtidos a partir da diferença entre a energia eletrônica total do produto e dos reagentes, e podem ser chamados de variação de energia redox, ΔE^{redox} , se o potencial de sódio for considerado como eletrodo padrão.

Para o cálculo do potencial é necessário utilizar a equação de Nernst (3.6). O ΔG^{redox} possui algumas contribuições explicitadas pela Equação (3.7).

$$E_{redox}^0 = \frac{-\Delta G^{redox}}{nF} \quad (3.6)$$

$$\Delta G^{redox} = \Delta E^{redox} + \Delta G^{t\u00e9rmico} + \Delta G^{solvata\u00e7\u00e3o} \quad (3.7)$$

Por\u00e9m as contribui\u00e7\u00f5es t\u00e9rmicas e de solvata\u00e7\u00e3o podem ser desconsideradas nas condi\u00e7\u00f5es em que as simula\u00e7\u00f5es computacionais foram realizadas.

Desta forma, estimou-se os valores de ΔG^{redox} para cada sistema e est\u00e3o apresentados na **Tabela 8**. Esses valores s\u00e3o coerentes com a bateria, pois o processo de inser\u00e7\u00e3o de \u00edons s\u00f3dio no c\u00e1todo ocorre durante a descarga da bateria, que \u00e9 espont\u00e2nea e, portanto, tem a energia livre de Gibbs negativa.

Com a equação de Nernst, Equação (3.6), é possível obter o potencial de redução do PY para PB, e do PB para PWh, apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8. Dados de ΔG^{redox} e E_{redox}^0 calculado e experimental para os pares redox PY/PB e PB/PWh.

Par redox	ΔG^{redox}	E_{redox}^0 (calculado)	E_{redox}^0 (experimental) ²⁵	Erro
PY → PB	-352,07 kcal.mol ⁻¹	3,82 V	3,58 V	0,24 V
PB → PWh	-252,40 kcal.mol ⁻¹	2,89 V	2,92 V	0,03 V

Do trabalho de Lu *et al.*²⁵ tem-se os potenciais de redução experimentais (**Tabela 8**), considerando como padrão o eletrodo de sódio.**

Os valores encontrados são coerentes com a literatura, apresentando erros máximos de 0,24 V.

3.4.2 PB “insolúvel” como cátodo

No intuito de identificar se o modelo adotado para o PB “solúvel” poderia ser aplicado ao PB “insolúvel” como cátodo, analisou-se as propriedades eletrônicas (DOS, PDOS e cargas de Bader) para esse sistema.

Partindo da estrutura do PB “insolúvel”, acrescentou-se quatro átomos de sódio como íons da bateria, obtendo o PWh “insolúvel”. A estrutura apresentada na **Figura 27** foi utilizada para realizar os cálculos da estrutura eletrônica.

É importante notar que para esse sistema não é possível obter o PY, pois a estrutura do PB “insolúvel” não possui íons sódio que podem ser retirados para a oxidação dos íons de Fe(II) para Fe(III). Portanto pode ser estudada apenas a redução de PB para PWh, com a adição de quatro átomos de sódio.

** Os experimentos de Lu *et al.* foram realizados na presença de um ânodo com átomos de sódio em excesso, para que a segunda redução (PB para PWh) ocorra, caso o ânodo seja grafite, por exemplo, a redução do cátodo ocorre apenas até PB.

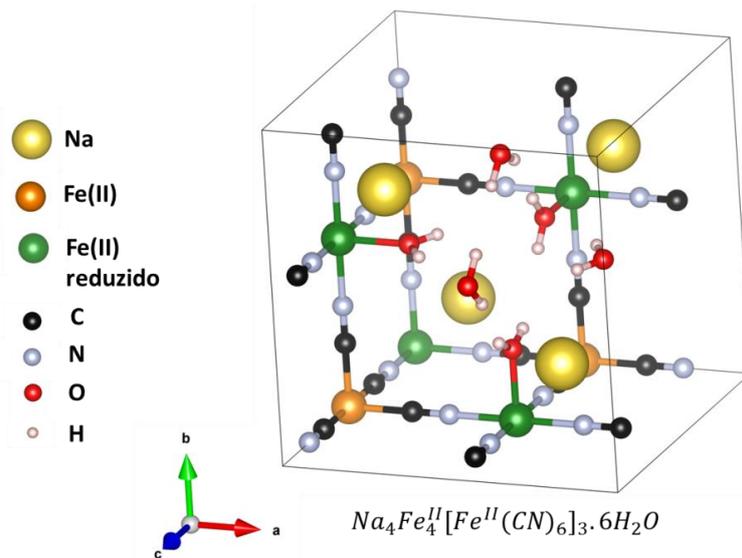


Figura 27. Estrutura do PWh “insolúvel” utilizada para a simulação computacional e sua respectiva fórmula química.

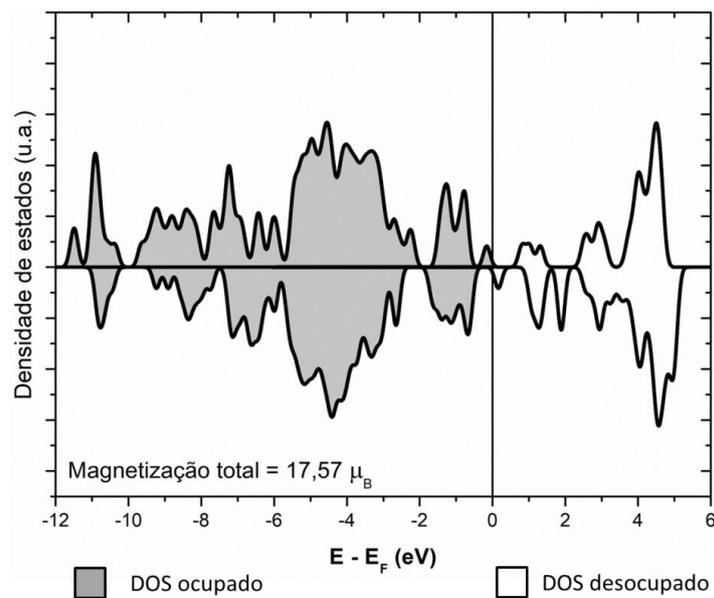


Figura 28. DOS referente ao PWh “insolúvel” da bateria de sódio com sua respectiva magnetização total.

A análise eletrônica do DOS apresentado na **Figura 28** mostra que não há *band gap*. Esse comportamento de condutor, que o sistema adquire com a inserção dos íons sódio, é também visto na literatura. A **Figura 29** foi adaptada do trabalho de Jiang *et al.*⁴¹ em que foi simulado o PB “insolúvel” como cátodo em uma bateria de sódio e obteve o gráfico DOS.

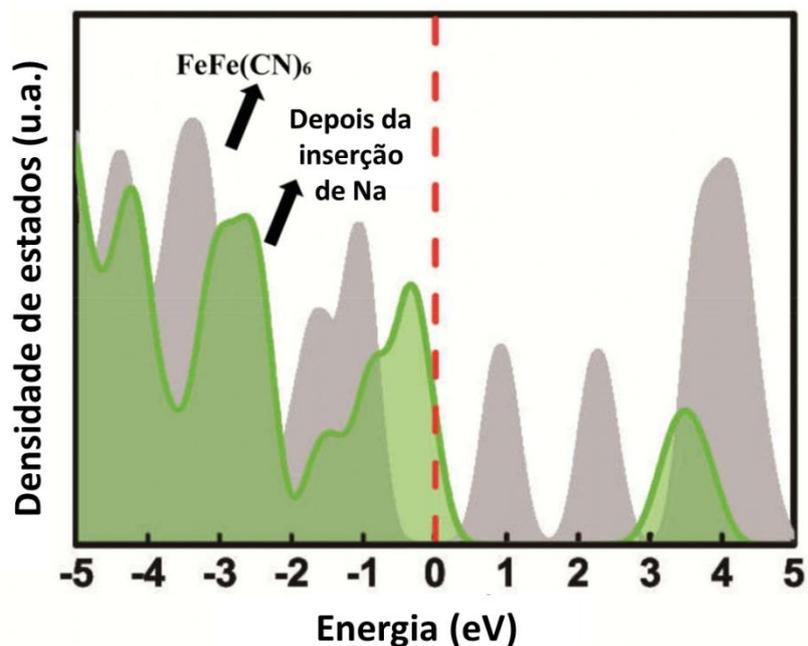


Figura 29. DOS da literatura referente à inserção de íons sódio na estrutura do PB. Em cinza o PB “insolúvel” em verde o PWh “insolúvel”. Adaptado do trabalho de Jiang *et al.*⁴¹

Nesse trabalho o autor não incluiu os parâmetros de Hubbard nas simulações computacionais. Isso poderia justificar a ausência de *band gap*, e, de fato, justifica o porquê de antes da inserção de átomos de sódio o *band gap* é pequeno. Porém, nossos dados de DOS também indicam um condutor no PWh “insolúvel”, e isso justifica a perda de coloração do composto, adquirindo cor branca.

As densidades de estados foram projetadas nos orbitais *d* dos átomos de ferro, a fim de identificar quais átomos contribuem mais para as densidades desocupadas de mais baixa energia e também para comparar com o PB “insolúvel”. Na **Figura 30** tem-se os gráficos PDOS dos átomos de ferro antes e após a inserção de íons sódio.

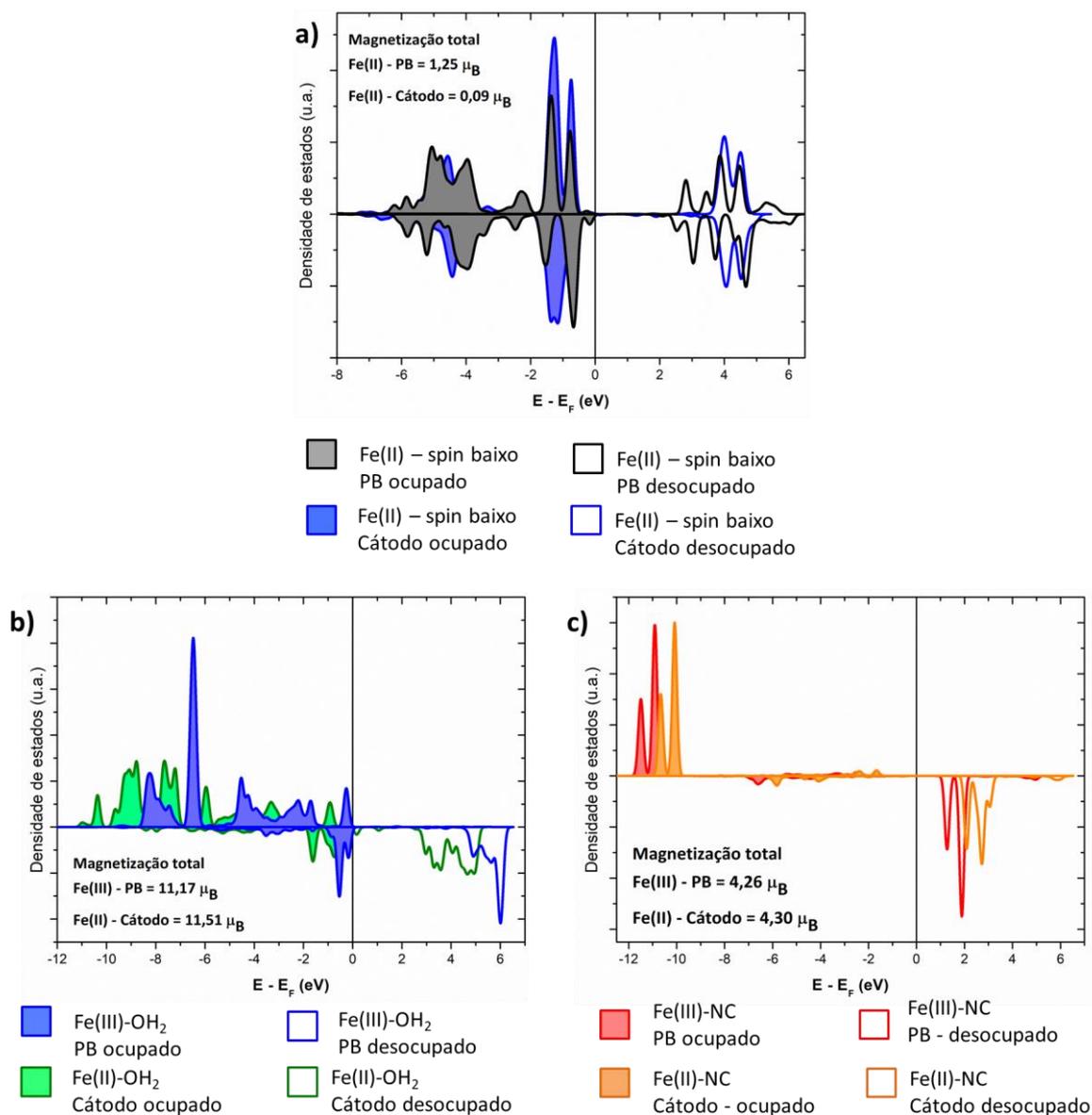


Figura 30. PDOS dos orbitais d referente a antes e depois da inserção de íons sódio dos átomos de a) Fe(II) b) Fe(III)-OH₂ e c) Fe(III)-NC. Magnetização total de três átomos de Fe(II) e Fe(III)-OH₂ e um átomo de Fe(III)-NC.

Todas as curvas referentes aos átomos de ferro do PWh“insolúvel” apresentam *band gap* entre as densidades ocupadas e desocupadas. Portanto as densidades de estados próximas da energia de Fermi, que faz o sistema ser condutor, são provenientes dos ligantes. Foram somadas as contribuições dos mesmos que estão apresentadas na **Figura 31**.

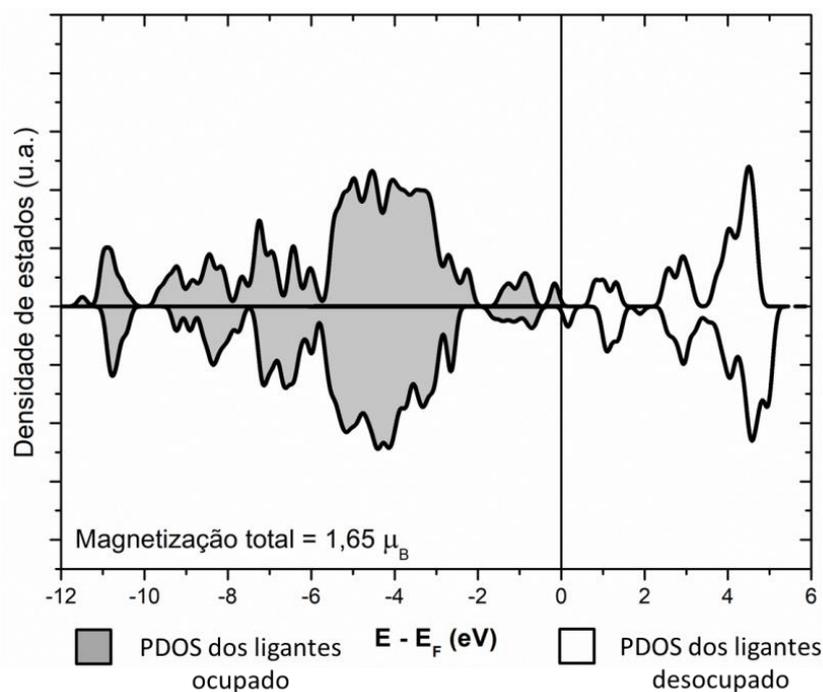


Figura 31. PDOS referente aos ligantes do sistema cátodo “insolúvel” e a magnetização total.

A magnetização total dos átomos de Fe(III) quase não se alteram com a inserção dos íons sódio, **Figura 30**, indicando que não ocorre a redução de Fe(III) para Fe(II) como esperado, esses elétrons se acomodam principalmente nos ligantes.

Essa explicação é confirmada pelas cargas de Bader dos átomos, na **Tabela 9**.

Os átomos de Fe(III) são aqueles que foram menos afetados no sistema todo, as cargas dos átomos de Fe(II) são um pouco reduzidos $\sim 0,117 e$ e o restante dos elétrons são distribuídos pelos ligantes.

Tabela 9. Valores médios das cargas de Bader para todos os átomos da estrutura do PB “insolúvel”, do cátodo “insolúvel” e a diferença entre estes (e).

Átomo	Carga PB “insolúvel”		Carga PWh “insolúvel”		Diferença	
Fe(II) spin baixo	1,077		0,960		0,117	
Fe(III)-OH ₂	1,595		1,630		-0,032	
Fe(III)-NC	1,894		1,883		0,011	
C	1,970	Grupo CN ⁻	1,886	Grupo CN ⁻	0,084	Grupo CN ⁻
N	-2,521	-0,551	-2,572	-0,686	0,051	0,135
O	-1,865	H ₂ O	-2,016	H ₂ O	0,151	H ₂ O
H	0,933	0,001	0,922	-0,172	0,011	0,173
Na	-		0,930		-0,930	

O potencial de redução do PB para PWh foi estimado em $E_{redox}^0(PB \rightarrow PWh) = 1,38 V$ ($\Delta G^{redox} = -126,85 kcal. mol^{-1}$).

O potencial de redução experimental²⁵ não diferencia os dois tipos de PB, e por isso uma comparação direta é difícil de ser realizada. Os dados mostram que a presença de vacâncias diminui o potencial de redução. Isso pode explicar a importância da síntese do PB e de sua estrutura cristalina para se ter um maior desempenho da bateria PB/Na.

No entanto, a análise da densidade eletrônica indica que os elétrons são acomodados nos ligantes cianetos e nas moléculas de água de coordenação em detrimento do Fe(III). Isso é diferente do que se espera, e merece ser melhor analisado antes que conclusões mais gerais sejam feitas.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O estudo de novos materiais para baterias recarregáveis de sódio aumentou significativamente nos últimos anos, devido à demanda por novas formas de armazenamento da energia gerada por fontes renováveis (eólica e solar). Baterias recarregáveis com alta capacidade e com alta potência são o foco dos esforços no desenvolvimento de tecnologias na área de energia. A compreensão do mecanismo de reação no cátodo e ânodo é um importante aspecto que merece atenção.

O azul da Prússia (PB) é um material que foi estudado intensamente como cátodo em baterias recarregáveis. Neste trabalho, por meio da química computacional investigou-se os aspectos eletrônicos e estruturais envolvidos na reação catódica de uma bateria tendo como cátodo o PB (“solúvel” e “insolúvel”).

Cálculos DFT/Ondas planas do PB foram realizados. A diferença entre os dois sítios da estrutura, Fe(II) spin baixo, Fe(III) spin alto, e as magnetizações totais preditas são condizentes com o número de elétrons desemparelhados no PB contendo átomos de Fe(II) de baixo spin e Fe(III) de alto spin. O PB “insolúvel” possui moléculas de águas de coordenação e causa uma diferença na distribuição das densidades de estados (DOS), quebrando a simetria O_h do sistema e causando uma quebra de degenerescência nos orbitais e, conseqüentemente, compensação de spin. A análise de cargas de Bader indica o caráter covalente das ligações químicas em ambos os sistemas. Para o PB “solúvel” a diferença nas valências dos átomos de ferro foi bem evidenciada. Para o PB “insolúvel” os átomos de Fe(III) não são equivalentes influenciando as cargas de Bader. Os átomos de Fe(III) que possuem águas de coordenação, apresentam cargas de Bader menores, ou seja aumenta a densidade eletrônica nesses sítios.

Ambas as estruturas foram simuladas como cátodo de uma bateria recarregável de sódio, inserindo quatro átomos de sódio em ambas as estruturas do PB. Para o PB “solúvel” a redução dos átomos de Fe(III) foi identificada pela análise da DOS/PDOS e pelas cargas de Bader. Os

potenciais de redução do PY para PB e para PWh apresentaram valores bem próximos de dados experimentais, 3,82 V e 2,89 V, respectivamente.

Para o PB “insolúvel” a redução dos átomos de Fe(III) não foi observada pelas análises propostas. Os elétrons provenientes dos átomos de sódio se deslocalizam nos ligantes cianetos. O potencial de redução do PB “insolúvel” foi calculado com o valor de 1,38 V. Este resultado indica que vacâncias na estrutura do PB diminuem o potencial, e conseqüentemente, o seu desempenho.

O modelo proposto neste trabalho para o sistema PB “solúvel” descreveu de forma satisfatória o processo catódico, de forma que vê-se a perspectiva de utilizá-lo em outros sistemas análogos do azul da Prússia, como forma de determinar o valor do potencial de redução relativo.

Os análogos do PB substituindo átomos de ferro por cobre são altamente estudados,^{29-31, 72-73} sendo, portanto, um excelente material para iniciar a aplicação do modelo definido para o PB “solúvel”.

Os análogos do PB de cobre (Cu-PB) são vistos como energeticamente mais eficientes do que o PB, assim como análogos a base de cobalto e níquel.⁷⁴⁻⁷⁵ Para a simulação com o Cu-PB é necessário que o sistema seja relaxado, para que a distorção tetragonal ocorra, devido à ocupação dos orbitais e_g . Diferente do sistema PB, desse trabalho, em que a distorção tetragonal é pequena, devido a ocupação dos orbitais t_{2g} , na estrutura do Cu-PB a distorção é maior, sendo necessário descrevê-la bem.

Alguns testes foram iniciados com o Cu-PB, sem considerar relaxação de sistema, utilizando todas as condições do protocolo de simulação definidas nesse trabalho (item 3.1 e Apêndice I). A **Figura 32** apresenta os resultados encontrados.

Com os resultados preliminares do análogo Cu-PB, observa-se a necessidade de aperfeiçoar os parâmetros de Hubbard para melhor descrição do comportamento eletrônico. É importante ressaltar que para o sistema Cu-PB, os sítios são diferentes do PB, os átomos de Fe(III) se ligam ao cianeto pelo átomos de carbono, e Cu(II) se ligam pelo átomo de nitrogênio.³⁰

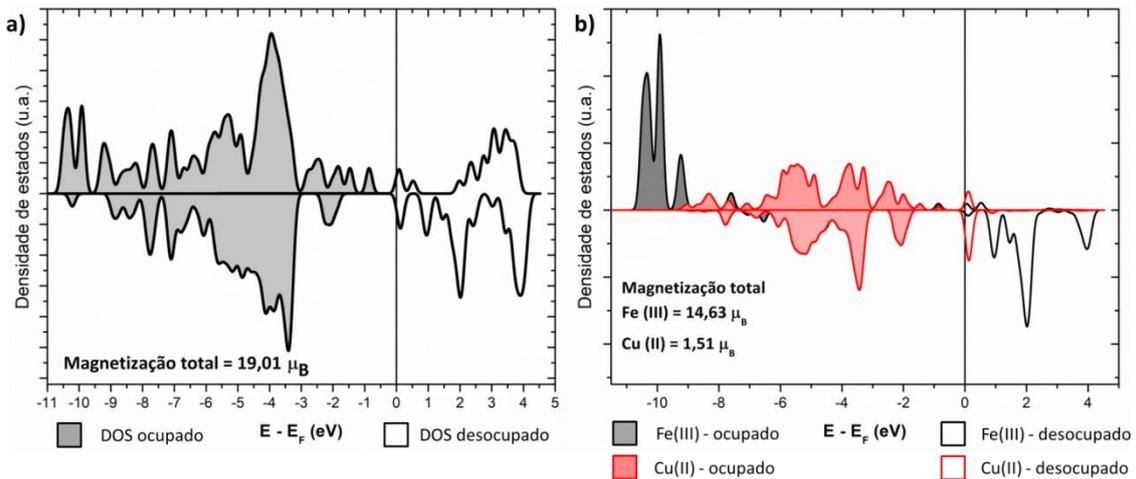


Figura 32. a) DOS e b) PDOS referente ao Cu-PB com as magnetizações totais.

Outros estudos possíveis são a inclusão de moléculas de água de hidratação, pois não é bem determinado como os íons sódio/potássio/lítio se inserem nas cavidades do cátodo, na presença de água. Sabe-se que os íons estão solvatados antes da inserção, mas não é bem definido se ocorre dessolvatação completa ou parcial no momento da inserção. Na **Figura 33** há um exemplo demonstrativo de como pode ser essa dessolvatação parcial.⁷⁶

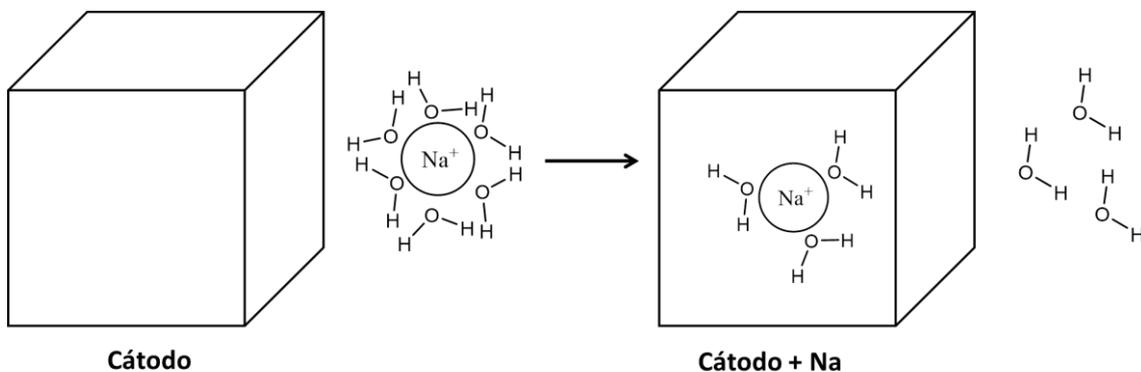


Figura 33. Exemplo demonstrativo da inserção de um íon sódio solvatado sendo posteriormente dessolvatação parcialmente.

Tais estudos podem ser realizados por meio de simulações com dinâmica molecular para descrever a mobilidade do íon durante a inserção e a variação da energia livre de solvatação.

Como perspectivas, estudos de dessolvatação por dinâmica molecular e estudos com diferentes sistemas de análogos do azul da Prússia, aplicando modelos desenvolvidos neste trabalho, podem ser realizados, como forma de elucidar mecanismos catódicos de baterias recarregáveis, e determinar potenciais de redução das estruturas.

REFERÊNCIAS

1. Rogner, H. H.; Zou, D.; Bradley, R. *Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change*. Cambridge, Nova York, 2007.
2. Goldemberg, J.; Lucon, O. *Energias Renováveis: Um Futuro Sustentável*. USP, São Paulo, 2006-2007.
3. Simas, M. S. *Energia Eólica E Desenvolvimento Sustentável No Brasil: Estimativa Da Geração De Empregos Por Meio De Uma Matriz Insumo-Produto Ampliada*. USP, São Paulo, 2012.
4. Governo do Brasil. *Energia Renovável Representa Mais De 42% Da Matriz Energética Brasileira*. Disponível em: <www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2015/11/energia-renovavel-representa-mais-de-42-da-matriz-energetica-brasileira>. Acessado em: 29 de Janeiro de 2018.
5. Associação Brasileira de Energia Eólica - ABBEólica. *Dados Mensais - Janeiro De 2018*. Disponível em: <www.abeeolica.org.br/wp-content/uploads/2018/01/Dados-mensais-ABEEolica-01.2018.pdf>. Acessado em: 29 de Janeiro de 2018.
6. Ministério de Estado de Minas e Energia - MME. *Portaria Nº 538, De 15 De Dezembro De 2015*. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/cedoc/prt2015538mme.pdf>>. Acessado em: 24 de Abril de 2018.
7. Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. *Resolução Normativa Nº 482, De 17 De Abril De 2012*. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/cedoc/bren2012482.pdf>>. Acessado em: 24 de Abril de 2018.
8. Senado do Brasil. *Projeto De Lei Do Senado Nº 167, De 2013*. Disponível em: <<https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/112612>>. Acessado em: 24 de Abril de 2018.
9. Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Ma, X.; Ceder, G.; Kang, K., *Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries*. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 710-721.
10. Beck, F.; Rüetschi, P., *Rechargeable Batteries with Aqueous Electrolytes*. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2467-2482.
11. Yang, D.; Xu, J.; Liao, X.-Z.; He, Y.-S.; Liu, H.; Ma, Z.-F., *Structure Optimization of Prussian Blue Analogue Cathode Materials for Advanced Sodium Ion Batteries*. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 13377-13380.
12. Ceder, G.; Hautier, G.; Jain, A.; Ong, S. P., *Recharging Lithium Battery Research with First-Principles Methods*. *MRS Bulletin* **2011**, *36*, 185-191.
13. Tarascon, J. M.; Armand, M., *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries*. *Nature* **2001**, *414*, 359.
14. Shriver, D. F.; Atkins, P. W., *Química Inorgânica*, 3 ed.; Bookman: Porto Alegre, 2003.
15. Ellis, B. L.; Nazar, L. F., *Sodium and Sodium-Ion Energy Storage Batteries*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2012**, *16*, 168-177.
16. Palomares, V.; Serras, P.; Villaluenga, I.; Hueso, K. B.; Carretero-Gonzalez, J.; Rojo, T., *Na-Ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems*. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 5884-5901.

17. Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S., Sodium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 947-958.
18. Chen, R.; Huang, Y.; Xie, M.; Wang, Z.; Ye, Y.; Li, L.; Wu, F., Chemical Inhibition Method to Synthesize Highly Crystalline Prussian Blue Analogs for Sodium-Ion Battery Cathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 31669-31676.
19. Kraft, A., *On the Discovery and History of Prussian Blue*, 2008; Vol. 33, p 61-67.
20. Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A., The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 2704-2710.
21. Allen, J. F.; Bonnette, A. K., Isotopic Labeling of Moessbauer Studies. Application to the Iron Cyanides. *Inorganic Chemistry* **1971**, *10*, 1613-1616.
22. Ito, A.; Suenaga, M.; Ôno, K., Mössbauer Study of Soluble Prussian Blue, Insoluble Prussian Blue, and Turnbull's Blue. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *48*, 3597-3599.
23. Weiser, H. B.; Milligan, W. O.; Bates, J. B., X-Ray Diffraction Studies on Heavy-Metal Iron-Cyanides. *The Journal of Physical Chemistry* **1942**, *46*, 99-111.
24. Robin, M. B.; Day, P., Mixed Valence Chemistry-a Survey and Classification. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Emeléus, H. J.; Sharpe, A. G., Eds. Academic Press: 1968; Vol. 10, pp 247-422.
25. Lu, Y.; Wang, L.; Cheng, J.; Goodenough, J. B., Prussian Blue: A New Framework of Electrode Materials for Sodium Batteries. *The Royal Society of Chemistry* **2012**, *48*, 6544-6546.
26. Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Haelg, W., Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order. *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 956-959.
27. Yuan, Y.; Wang, J.; Hu, Z.; Lei, H.; Tian, D.; Jiao, S., $\text{Na}_2\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: A Promising Cathode Material for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *685*, 344-349.
28. Yu, S.; Li, Y.; Lu, Y.; Xu, B.; Wang, Q.; Yan, M.; Jiang, Y., A Promising Cathode Material of Sodium Iron-Nickel Hexacyanoferrate for Sodium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *275*, 45-49.
29. Jia, Z.; Wang, J.; Wang, Y., Electrochemical Sodium Storage of Copper Hexacyanoferrate with a Well-Defined Open Framework for Sodium Ion Batteries. *RSC Advances* **2014**, *4*, 22768-22774.
30. Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y., Copper Hexacyanoferrate Battery Electrodes with Long Cycle Life and High Power. *Nature Communications* **2011**, *2*, 550.
31. Jayalakshmi, M.; Scholz, F., Performance Characteristics of Zinc Hexacyanoferrate/Prussian Blue and Copper Hexacyanoferrate/Prussian Blue Solid State Secondary Cells. *Journal of Power Sources* **2000**, *91*, 217-223.
32. Imanishi, N.; Morikawa, T.; Kondo, J.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Kinugasa, N.; Yamagishi, T., Lithium Intercalation Behavior into Iron Cyanide Complex as Positive Electrode of Lithium Secondary Battery. *Journal of Power Sources* **1999**, *79*, 215-219.

33. Okubo, M.; Honma, I., Ternary Metal Prussian Blue Analogue Nanoparticles as Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 15881-15884.
34. Eftekhari, A., Potassium Secondary Cell Based on Prussian Blue Cathode. *Journal of Power Sources* **2004**, *126*, 221-228.
35. Imanishi, N.; Morikawa, T.; Kondo, J.; Yamane, R.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Sakaebe, H.; Tabuchi, M., Lithium Intercalation Behavior of Iron Cyanometallates. *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 530-534.
36. Kummer, J.; Weber, N., A Sodium-Sulfur Secondary Battery. *SAE Technical Paper* **1967**, 670179.
37. Neff, V. D., Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 886-887.
38. Hinuma, Y.; Meng, Y. S.; Ceder, G., Temperature-Concentration Phase Diagram of $P2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ from First-Principles Calculations. *Physical Review B* **2008**, *77*, 224111.
39. Kim, H.; Kim, D. J.; Seo, D.-H.; Yeom, M. S.; Kang, K.; Kim, D. K.; Jung, Y., Ab Initio Study of the Sodium Intercalation and Intermediate Phases in $\text{Na}_{0.44}\text{mno}_2$ for Sodium-Ion Battery. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 1205-1211.
40. Lee, D. H.; Xu, J.; Meng, Y. S., An Advanced Cathode for Na-Ion Batteries with High Rate and Excellent Structural Stability. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 3304-3312.
41. Jiang, Y.; Yu, S.; Wang, B.; Li, Y.; Sun, W.; Lu, Y.; Yan, M.; Song, B.; Dou, S., Prussian Blue@C Composite as an Ultrahigh-Rate and Long-Life Sodium-Ion Battery Cathode. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 5315-5321.
42. Duarte, H. A.; Rocha, W. R., Teoria Do Funcional De Densidade. In *Métodos De Química Teórica E Modelagem Molecular*, Morgon, N. H.; Coutinho, K., Eds. Livraria da Física: São Paulo, 2007.
43. Hartree, D. R., The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 89-110.
44. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136*, B864-B871.
45. Vianna, J. D. M. F., A.; Canuto, S., *Teoria Quântica De Moléculas E Sólidos: Simulação Computacional*; Editora Livraria da Física: São Paulo, 2004.
46. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133-A1138.
47. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200-1211.
48. Perdew, J. P.; Zunger, A., Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Physical Review B* **1981**, *23*, 5048-5079.
49. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865-3868.
50. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. *77*, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1396-1396.

51. Perdew, J. P.; Yue, W., Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8800-8802.
52. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.
53. Becke, A. D., Density-Functional Thermochemistry. Iii. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.
54. Hubbard, J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1963**, *276*, 238.
55. Cococcioni, M., The Lda+U Approach: A Simple Hubbard Correction for Correlated Ground States. In *Correlated Electrons: From Models to Materials*, Pavarini, E.; Koch, E.; Anders, F.; Jarrell, M., Eds. Forschungszentrum Jülich GmbH: Institute os Advanced Simulation: 2012; Vol. 2.
56. Himmetoglu, B.; Floris, A.; Gironcoli, S.; Cococcioni, M., Hubbard-Corrected Dft Energy Functionals: The Lda+U Description of Correlated Systems. *International Journal of Quantum Chemistry* **2014**, *114*, 14-49.
57. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D., Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188-5192.
58. Phillips, J. C.; Kleinman, L., New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Physical Review* **1959**, *116*, 287-294.
59. Kaxiras, E., *Atomic and Eletronic Structure of Solids*; Cambridge University Press., 2003.
60. Troullier, N.; Martins, J. L., Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Physical Review B* **1991**, *43*, 1993-2006.
61. Bader, R. F. W., Definition of Molecular Structure: By Choice or by Appeal to Observation? *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 7431-7444.
62. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N., A Topologia Molecular Qtaim E a Descrição Mecânico-Quântica De Ligações De Hidrogênio E Ligações De Di-Hidrogênio. *Química Nova* **2010**, *33*, 1155-1162.
63. Matta, C. F.; Boyd, R. J., An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules. In *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, 2007.
64. Giannozzi, P., et al., Quantum Espresso: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 395502.
65. Momma, K.; Izumi, F., Vesta 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *41*, 1272-1276.
66. Otero-de-la-Roza, A.; Blanco, M. A.; Pendás, A. M.; Luaña, V., Critic: A New Program for the Topological Analysis of Solid-State Electron Densities. *Computer Physics Communications* **2009**, *180*, 157-166.
67. Itaya, K.; Uchida, I.; Neff, V. D., Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues. *Acc. Chem. Res* **1986**, *19*, 162-168.
68. Wojdeł, J. C., First Principles Calculations on the Influence of Water-Filled Cavities on the Electronic Structure of Prussian Blue. *Journal of Molecular Modeling* **2008**, *15*, 567.

69. Ozeki, T.; Watanabe, I.; Ikeda, S., Study of Prussian Blue/Prussian White Redox Reaction by Cyclic Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *236*, 209-218.
70. Scrosati, B., Rechargeable Lithium Cells. In *Modern Batteries - an Introduction to Electrochemical Power Sources*, Vincent, C. A.; Scrosati, B., Eds. John Wiley & Sons: New York, 1997.
71. Hu, M.; Jiang, J. S., Facile Synthesis of Air-Stable Prussian White Microcubes Via a Hydrothermal Method. *Materials Research Bulletin* **2011**, *46*, 702-707.
72. Wessells, C. D.; Peddada, S. V.; McDowell, M. T.; Huggins, R. A.; Cui, Y., The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, A98-A103.
73. Pasta, M.; Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y., A High-Rate and Long Cycle Life Aqueous Electrolyte Battery for Grid-Scale Energy Storage. *Nature Communications* **2012**, *3*, 1149.
74. Qian, J. F.; Wu, C.; Cao, Y. L.; Ma, Z. F.; Huang, Y. H.; Ai, X. P.; Yang, H. X., Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 24.
75. Wessells, C. D.; Peddada, S. V.; Huggins, R. A.; Cui, Y., Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes for Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5421-5425.
76. Chen, L.; Shao, H.; Zhou, X.; Liu, G.; Jiang, J.; Liu, Z., Water-Mediated Cation Intercalation of Open-Framework Indium Hexacyanoferrate with High Voltage and Fast Kinetics. *Nature Communications* **2016**, *7*, 11982.
77. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B* **1996**, *54*, 11169-11186.
78. Kresse, G.; Joubert, D., From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B* **1999**, *59*, 1758-1775.

APÊNDICES

I) Protocolo de simulação

Protocolos de simulação tem a função de determinar as melhores condições de simulação computacional. Para os sistemas de interesse desse trabalho, fez-se testes realizando cálculos SCF para energia de corte, variando a mesma de 40 Ry a 80 Ry, e o resultado apresenta-se na **Figura A1**.

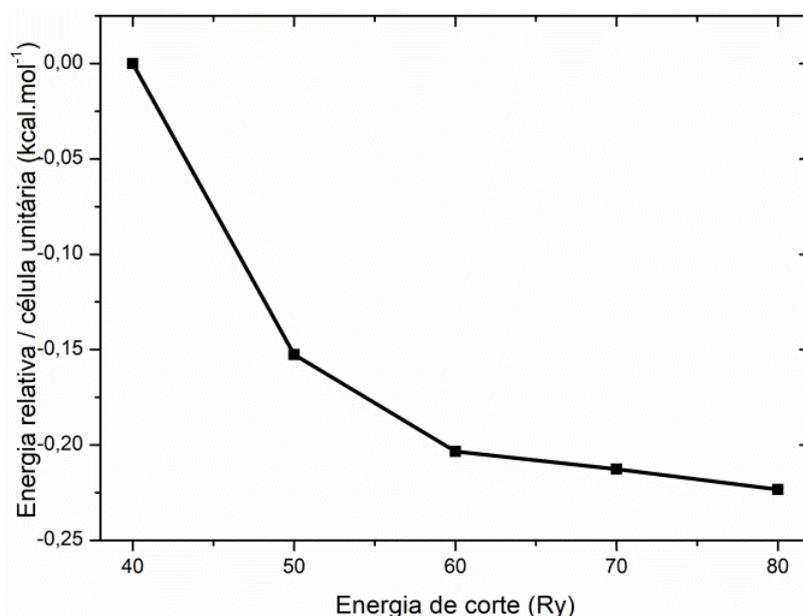


Figura A1. Gráfico relativo ao PB “solúvel”. Variação da energia de corte de 40 Ry a 80 Ry.

A diferença de pelo menos 1,0 mRy ($0,314 \text{ kcal.mol}^{-1}$) entre dois pontos é considerado um valor aceitável para ser utilizado. Essa diferença no gráfico na **Figura A1** ocorre de 40 Ry para 50 Ry, no entanto 60 Ry tem um resultado melhor já que os pontos posteriores praticamente não se alteram, e o custo computacional não tem grande aumento. Assim, foi escolhido o valor de 60 Ry como energia de corte para as ondas planas.

A escolha da magnetização do sistema também foi feita por meio de testes, variando todas as possibilidades de magnetização do Fe(III) (antiferromagnético, ferrimagnético e ferromagnético) e os dados estão apresentados na **Figura A2**.

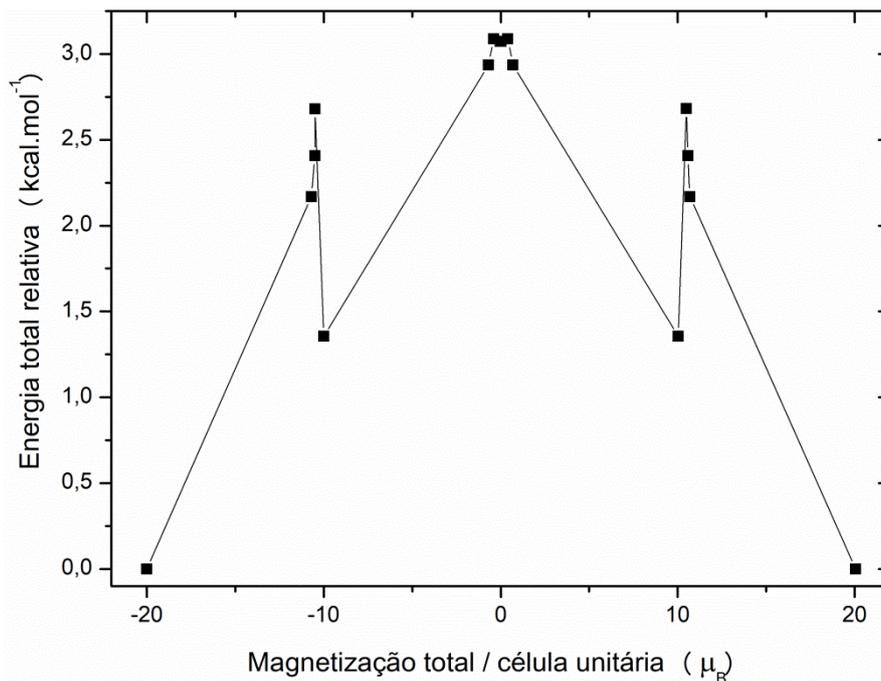


Figura A2. Gráfico relativo ao PB “insolúvel” variando as possibilidades de magnetização para o sistema

As menores energias foram obtidas nos sistemas ferromagnéticos, assim adotou-se *spin up* para todos os Fe(III) da estrutura em todos os cálculos realizados.

Com o intuito de analisar a influência da inclusão dos parâmetros de Hubbard, realizou-se dois cálculos nas mesmas condições computacionais, diferenciando-os apenas na inclusão dos parâmetros.

Na **Figura A3** observa-se gráficos de densidade de estados (DOS) para o PB, que, como já mencionado, é um semicondutor com valor de *band gap* experimental de 1,75 eV.²⁴ Para a curva sem os parâmetros de Hubbard tem-se um comportamento de condutor, sem um *band gap*. Quando há a inclusão dos parâmetros de Hubbard vê-se um comportamento de semicondutor, como esperado, com *band gap* calculado ~ 1,35 eV.

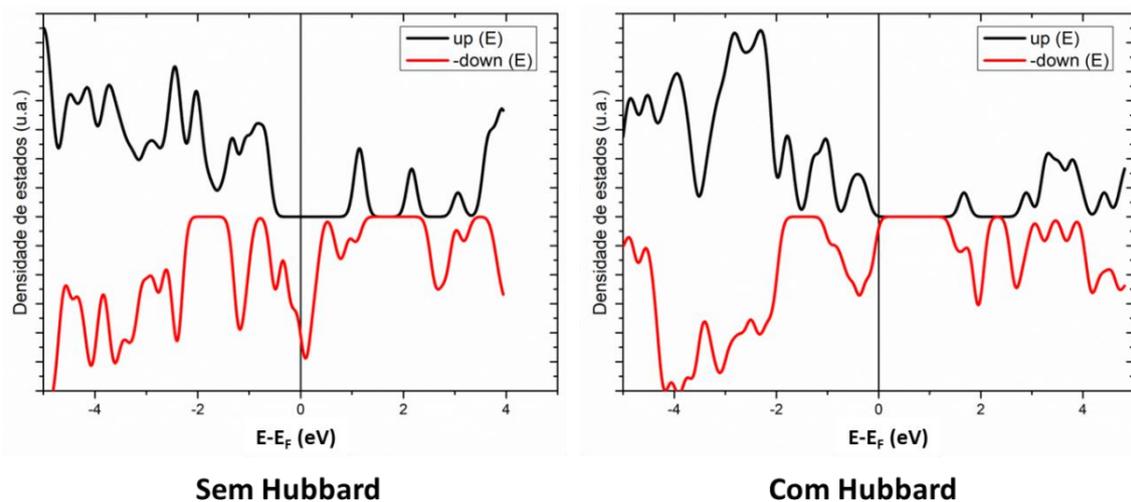


Figura A3. Gráfico DOS referente à simulação do PB “insolúvel” sem e com os parâmetros de Hubbard.

Para a escolha dos parâmetros de Hubbard, o autor Wojdel, J. C.⁶⁸ utiliza para o PB “solúvel” e “insolúvel” os valores de $U_{\text{eff}} = 3,0$ e $7,0$ eV para o Fe(II) e Fe(III), respectivamente, que foram também utilizados para as simulações mostradas na **Figura A3**. No entanto como o autor utiliza o pacote de simulação VASP,⁷⁷⁻⁷⁸ nas condições de simulação: energia de corte das ondas planas de 36,75 Ry e malha de pontos-k 4x4x4, considerou-se repetir os testes com o pacote Quantum Espresso, nas condições de simulação estabelecidas para esse trabalho.

Realizou-se simulações fixando o valor de $U = 4,0$ eV para Fe(II) e variou-se o U (4,0 eV; 6,0 eV; 8,0 eV; 10,0 eV) para Fe(III). Posteriormente, fixou-se $U = 8,0$ eV para Fe(III) e variou-se o U (4,0 eV; 6,0 eV; 8,0 eV; 10,0 eV) para o Fe(II). Para todos os testes manteve-se $J = 1,0$ eV, e os resultados estão apresentados na **Figura A4**.

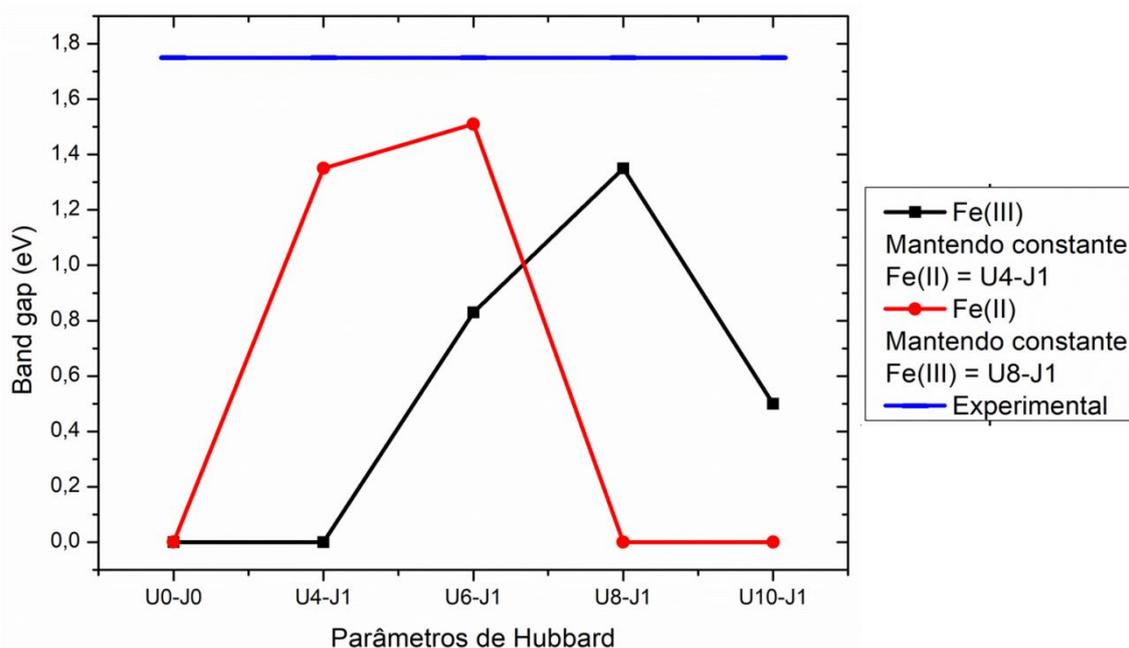


Figura A4. Gráfico com as variações nos parâmetros de Hubbard em relação ao valor experimental.

Para o PB “insolúvel” os valores de U6-J1 ($U_{\text{eff}} = 5,0$ eV) e U8-J1 ($U_{\text{eff}} = 7,0$ eV) para Fe(II) e Fe(III), respectivamente, são os mais próximos do valor experimental, então foram escolhidos. Para o PB “solúvel” foram escolhidos os mesmos valores de parâmetros de Hubbard, houve a tentativa de simular o sistema variando todas as condições como realizado para o PB “insolúvel”, no entanto foram encontrados problemas na convergência dos ciclos auto-consistentes, impossibilitando a mesma leitura de dados feita para o PB “insolúvel”.

A escolha da malha de pontos K foi feita realizando testes com a malha 2x2x2 e no ponto gamma (1x1x1), todas as outras simuladas (4x4x4, 6x6x6 e 8x8x8) apresentaram alto custo computacional e foram descartadas. Assim, optou-se por utilizar a malha de pontos K 2x2x2, que se mostrou satisfatório e não trouxe erros (estruturais e eletrônicos) grosseiros. Como o sistema é relativamente grande (~ 60 átomos) a malha de pontos K não necessita ser alta.

II) Disco de Newton

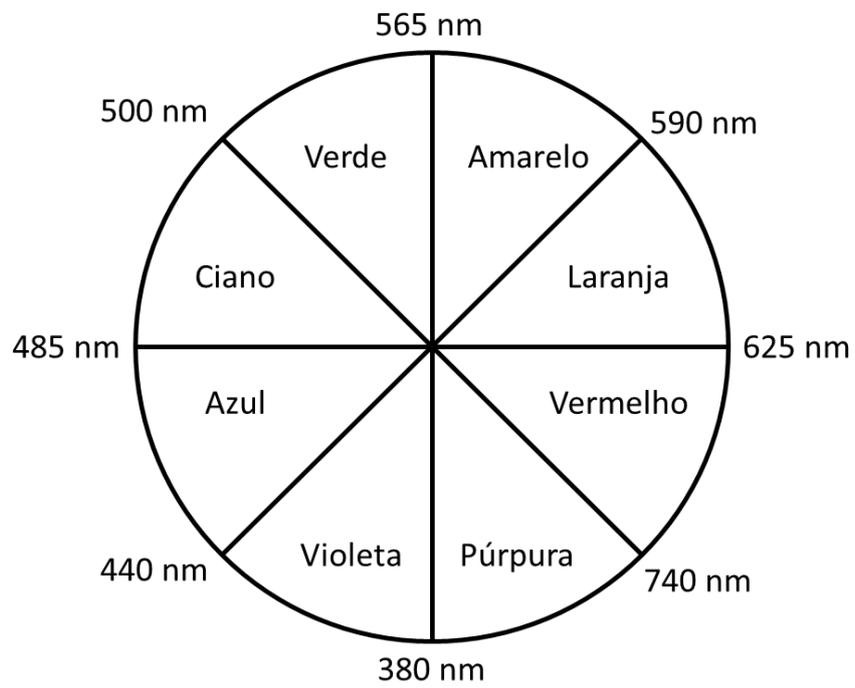


Figura A5. Disco de Newton.