

Cristiano Vicente

**MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE FASES
ELETRODEPOSITADAS DO AZUL DA PRÚSSIA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vicente, Cristiano
MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE FASES
ELETRODEPOSITADAS DO AZUL DA PRÚSSIA / Cristiano
Vicente ; orientador, André Avelino Pasa, 2019.
120 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Azul da
Prússia. 3. Branco da Prússia. 4. Hexacianoferrato
de Ferro. 5. Eletrodeposição. I. Pasa, André
Avelino. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. III. Título.

Cristiano Vicente

**MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE FASES
ELETRRODEPOSITADAS DO AZUL DA PRÚSSIA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais” na área de Metais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 16 de julho de 2019.



Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
(PPGMat/UFSC – Coordenador do Programa)

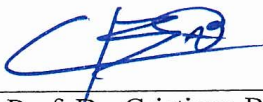
Banca Examinadora:



Prof. Dr. André Avelino Pasa
(PPGMat/UFSC – Orientador)



Prof. Dr. Luis Cesar Fontana
(PPGCEM/UFSC – Externo)



Prof. Dr. Cristiano Binder
(PPGMat/UFSC – Titular)



Dr. Silvia Pelegrini
(PPGMat/UFSC – Titular)



Dr. Luis Alberto Torres Quispe
(EMC/UFSC – Suplente)

Aos meus pais (*in memoriam*), grandes
incentivadores para que utilizássemos o
conhecimento como nosso principal
aliado.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador André, pela (re)acolhida em seu laboratório, pela orientação, paciência e amizade, e por toda a dedicação e empenho que tornaram possível esta pesquisa.

À UFSC pela possibilidade de realizar um curso de pós-graduação gratuito e de qualidade, à PPGMat (em especial ao Rogério), pela pró-atividade em todos os momentos e à Capes pelo suporte financeiro.

À Cristiani, Eduardo, Iuri e Milton, pelas valiosas contribuições durante as caracterizações e discussões de resultados, que foram cruciais para a conclusão desta tese. Às integrantes do "*Prussian Blue Team*", Bruna e Silvia, pelo apoio mútuo (na alegria e na tristeza) e por todas as contribuições que convergiram para esta tese, para os artigos publicados e para os artigos que virão.

Aos amigos e colegas do LFFS que, entre uma jarra e outra de café, entre um chopp e outro, contribuíram de alguma forma para que o objetivo desta pesquisa fosse atingido. Aos que muito pouco ou quase nada contribuíram para esta tese, dignos de (in)gratidão: Paloma, Rafael, Bruna, Deise (e Manuela). Àqueles que porventura minha senilidade não permite mais nominar, mas que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Aos meus professores do ensino fundamental: Rogéria, Maria, Teresinha, Marta, Ângela, Beto, Solange, Natália, Gilvan, Maria Gorete, Lenaide e Maria Albertina, que foram os principais responsáveis pela minha alfabetização e por despertarem em mim o gosto pela leitura, por ensinarem a sempre buscar o meu melhor, e por plantarem a semente da busca pelo desconhecido.

À Nádia, alento em todos momentos, apoio incondicional e exemplo de amor e respeito, por propiciar as contingências de reforço adequadas que a **nossa tese** (a segunda) pudesse ser concluída.

“Electrical science, by its fascination, by its promises of immense realizations, of wonderful possibilities chiefly in humanitarian respects, has attracted the attention and enlisted the energies of the artist; for where is there a field in which his God-given powers would be of a greater benefit to his fellow-men than this unexplored, almost virgin, region, where, like in a silent forest, a thousand voices respond to every call?”

“The scientific man does not aim at an immediate result. He does not expect that his advanced ideas will be readily taken up. His work is like that of the planter - for the future. His duty is to lay the foundation for those who are to come, and point the way.”

(Nikola, Tesla, 1897).

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático sobre a eletrodeposição e caracterização do composto hexacianoferrato de ferro em substrato de Au(111), além de estudos preliminares de testes de carga e descarga de íons em filmes finos de Azul da Prússia (PB) e Branco da Prússia (PW). Para compreender o processo de eletrodeposição e as reações químicas envolvidas na formação do PB e PW foram realizados estudos de varredura cíclica de potencial utilizando-se diferentes concentrações do eletrólito. A partir deste estudo foi possível detectar os potenciais em que as reações de formação do PB e o PW ocorrem, e associado a resultados de composição química por EDS, foi possível propor equações únicas de formação do PB e do PW no intervalo de potencial de -0,20 a +0,60 V considerando a presença das fases solúvel e insolúvel dos compostos. A partir da caracterização estrutural e morfológica dos compostos foi possível concluir que os filmes de PB depositados em +0,30 V apresentam estrutura cúbica com crescimento preferencial na direção [100] enquanto os filmes de PW depositados em +0,10 apresentam estrutura piramidal com crescimento preferencial na direção [111]. Filmes depositados no potencial de -0,10 V apresentam uma estrutura cúbica, porém os resultados de difração de raios-X e de espectroscopia Raman sugerem a presença de uma estrutura romboédrica, o que pode ser um indicativo da transição da estrutura do PW para o PB. Os estudos de carga e descarga com diversos íons nos filmes de PB e PW revelaram uma mudança do parâmetro de rede dos filmes, ocasionada pela intercalação dos íons, principalmente de K^+ e Na^+ . Testes de ciclabilidade utilizando filmes de PW revelaram uma retenção de 80% da capacidade específica do filme após 550 ciclos de carga e descarga.

Palavras-chave: Azul da Prússia, Branco da Prússia, Hexacianoferrato de Ferro, Eletrodeposição.

ABSTRACT

In this work a systematic study on the electrodeposition and characterization of iron hexacyanoferrate compound on Au(111) substrate was carried out, in addition to preliminary studies of ion charge/discharge tests on Prussian Blue (PB) and Prussian White (PW). In order to understand the electrodeposition process and the chemical reactions involved in the formation of PB and PW, cyclic potential scanning studies were performed using different concentrations of the electrolyte. It was possible to detect the potential in which the formation reactions of PB and PW occur, and associated to results of chemical composition by EDS, it was possible to propose global equations of formation of PB and PW in the potential range of -0.20 to +0.60 V considering the presence of the soluble and insoluble phases of the compounds. From the structural and morphological characterization of the compounds we concluded that the PB films deposited at +0.30 V have a cubic structure with preferential growth in the direction [100] while the PW films deposited at +0.10 V have a pyramidal structure with preferential growth in the direction [111]. Films deposited at the -0.10 V potential have a cubic structure, but the results of X-ray diffraction and Raman spectroscopy suggest the presence of a rhombohedral structure, which may be indicative of the transition from the PW structure to the PB. The charge and discharge studies with several ions in the PB and PW films revealed a change in the lattice parameter of the films, caused by the intercalation of the ions, mainly related to K^+ and Na^+ . Cyclability tests using PW films revealed a retention of 80% of the film's specific capacity after 550 cycles of charge and discharge.

Keywords: Prussian Blue, Prussian White, Ferric Hexacyanoferrate, Electrodeposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Ragone, adaptado de [2].	26
Figura 2 – Simetria do grupo espacial <i>Fm3m</i> para a estrutura cúbica de face centrada representada graficamente com todos os operadores de simetria.	32
Figura 3 – Representação da célula unitária da estrutura do PB insolúvel.	33
Figura 4 – Representação de um octante da célula unitária da estrutura do PB.	33
Figura 5 – Voltametria cíclica mostrando os principais estados de oxidação do composto, adaptado de [16].	35
Figura 6 – Representação da célula unitária da estrutura do PW insolúvel.	36
Figura 7 – Representação simplificada de uma célula eletroquímica de dois eletrodos, adaptada de [41].	38
Figura 8 – Ilustração da célula eletroquímica de três eletrodos para deposição, adaptada de [42].	39
Figura 9 – Ilustração do mecanismo de formação de depósitos, adaptada de [41].	40
Figura 10 – Gráfico dos transientes de corrente para uma eletrodeposição potencioestática.	41
Figura 11 – Ilustração do processo de carga/descarga de uma bateria secundária, adaptado de [55].	47
Figura 12 – Ilustração do processo de carga/descarga de uma bateria de <i>Li-Air</i> .	48
Figura 13 – Ilustração do processo de carga/descarga de um supercapacitor.	50
Figura 14 – Classificação dos diferentes tipos de supercapacitores, identificados por tipos de funcionamento e por materiais utilizados, adaptado de [49].	51
Figura 15 – Espectroscopia Raman de PB solúvel (<i>PB_s</i>) e PB insolúvel (<i>PB_i</i>), adaptado de [80].	58

Figura 16 – Padrão de difração de raios-X do PB (Fonte: ICSD).....	59
Figura 17 – Voltamograma cíclico de PB utilizando eletrólito padrão e sob diferentes velocidades de varredura.	62
Figura 18 – Curvas de voltametria cíclica para eletrólitos com diferentes concentrações, obtidas com velocidade de varredura de 5,0 mV/s. As concentrações de $FeCl_3$ (a) e $K_3Fe(CN)_6$ (b) variam de 0,25 a 1,00 mM. Em (c) a concentração de $K_3Fe(CN)_6$ é constante a 0,25 mM e a concentração de $FeCl_3$ varia de 0 a 0,75 mM. Em (d) a concentração de $FeCl_3$ é constante a 0,25 mM e a concentração de $K_3Fe(CN)_6$ varia de 0 a 0,75 mM.....	63
Figura 19 – Em (a) os transientes de corrente elétrica para diferentes potenciais de deposição. (b) Transientes de corrente elétrica para diferentes cargas para o potencial de deposição de +0,30 V.....	66
Figura 20 – Corrente e espessura dos filmes em função do potencial de deposição.	68
Figura 21 – Espessura dos filmes em função da carga depositada para três potenciais diferentes: +0,30, +0,10 e -0,10 V e para cinco valores de carga: 10, 20, 30, 40 e 50 mC. No lado direito do gráfico foram inseridas fotografias dos filmes produzidos em 6 potenciais diferentes de eletrodeposição: +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V, de cima para baixo, com carga eletrodepositada de 50 mC.....	68
Figura 22 – Análise de TGA em amostra de PB. Os dados apresentados indicam a perda de massa da amostra em função da temperatura do forno.	70
Figura 23 – Gráfico da concentração de K e Fe [at.%] obtida por análise de EDS para filmes crescidos em função do potencial aplicado. Em (a) são apresentados os resultados dos filmes crescidos com o eletrólito padrão. Em (b) são apresentados os resultados obtidos com os filmes obtidos a partir do eletrólito proposto por Lundgren.	72
Figura 24 – Perfil de profundidade obtido por SIMS para os filmes de PB (a) e PW (b) crescidos nos potenciais de +0,30 e +0,00 V, respectivamente, e carga eletrodepositada de 30 mC.....	73
Figura 25 – Razão de $[K]/[Fe]$ e o parâmetro x em função dos potenciais de deposição.....	74

Figura 26 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados com carga de 50 mC nos potenciais +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V, de (a) a (f), respectivamente.	77
Figura 27 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados no potencial de +0,30 V. De (a) a (e) são apresentadas imagens de topo com cargas de 10, 20, 30, 40 e 50 mC, respectivamente, com magnificação de 30.000 vezes. Em (f) é apresentada imagem da seção transversal da amostra de 50 mC, com magnificação de 20.000 vezes.	78
Figura 28 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados no potencial de +0,10 V. De (a) a (e) são apresentadas imagens de topo com cargas de 10, 20, 30, 40 e 50 mC, respectivamente, com magnificação de 30.000 vezes. Em (f) é apresentada imagem da seção transversal da amostra de 50 mC, com magnificação de 20.000 vezes.	79
Figura 29 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados no potencial de -0,10 V. De (a) a (e) são apresentadas imagens de topo com cargas de 10, 20, 30, 40 e 50 mC, respectivamente, com magnificação de 30.000 vezes. Em (f) é apresentada imagem da seção transversal da amostra de 50 mC, com magnificação de 20.000 vezes.	80
Figura 30 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados com carga de 30 mC nos potenciais de +0,60, +0,50, +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00, -0,10 e -0,20 V, de (a) a (i), respectivamente, com magnificação de 30.000 vezes. Foi utilizado eletrólito na concentração proposta por Lundgren [75].	81
Figura 31 – Espectros Raman de filmes finos eletrodepositados com carga de 50 mC nos potenciais +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V.	82
Figura 32 – Espectros Raman para filmes depositados nos potenciais (a) +0,30 V, (b) +0,10 V, (c) -0,10 V e espessuras de	84
Figura 33 – Espectro Raman relativo ao PB (a) e ao PW (b), para diferentes potenciais de deposição e carga eletrodepositada de 50 mC, com os picos do modo vibracional observado em $\sim 2159 \text{ cm}^{-1}$ relacionado aos íons de Fe^{3+} destacado pelo retângulo tracejado. (c) Valor da posição do pico do modo vibracional destacado em (a) e (b). (d) Intensidade dos picos observados em (c).	85

Figura 34 – Difratoformas de raios-X de filmes finos eletrodepositados com carga de 50 mC nos potenciais +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V (de cima para baixo). Os picos indicados por (*) correspondem ao substrato de *Au/Cr* sobre *Si*. As linhas pontilhadas correspondem aos picos da estrutura do padrão de PB obtidos da base de dados do ICSD, código 23102..... 87

Figura 35 – Difratoforma de raios-X para amostras depositadas nos potenciais de +0,30, +0,10 e -0,10 V, de (a) a (c) respectivamente. As cargas eletrodepositadas foram 10 (—), 20 (—), 30 (—), 40 (—) e 50 mC (—)..... 89

Figura 36 – (a) Parâmetro de rede em função do potencial de deposição. Amplificação do pico (200) para filmes depositados em (b) +0,30 V e (c) -0,10 V para cargas eletrodepositadas de 10 (■), 20 (■), 30 (■), 40 (■) e 50 mC (■). (c) Sobreposição dos picos (200) para amostras de PB e PW. (d) Parâmetros de rede calculados para amostras de -0,20 a +0,50 V e carga de 50 mC..... 90

Figura 37 – Difratoforma da amostra eletrodepositada no potencial de -0,10 V, com carga eletroquímica de 50 mC. As linhas pontilhadas em verde destacam os picos de interesse..... 92

Figura 38 – Difratoforma de raios-X da amostra depositada em -0,10 V, carga de 50 mC e três simulações de estruturas desenvolvidas para simular os picos do difratograma observado: (—) Difratoforma da amostra; (—) Simulação de estrutura CFC com parâmetro de rede $a=10,13 \text{ \AA}$; (—) Simulação de estrutura romboédrica com parâmetro de rede $a=9,991 \text{ \AA}$ e $\alpha=90,09^\circ$; (—) Simulação de estrutura romboédrica com parâmetro de rede $a=10,005 \text{ \AA}$ e $\alpha=92,60^\circ$. (a) Ampliação do difratograma referente ao plano (200). (b) Ampliação do difratograma referente ao plano (220). (c) Ampliação do difratograma referente ao plano (400)..... 93

Figura 39 – Gráficos de voltametria cíclica para intercalação de K^+ utilizando eletrólito com concentração de (a) 10 mM de *KCl* (b) 100 mM de *KCl* (c) 1000 mM de *KCl*. Em (d) são apresentados os coeficientes de difusão de K^+ obtidos a partir da intercalação (redução) e desintercalação (oxidação) no filme de PB depositado potenciostaticamente, considerando diferentes concentrações do eletrólito..... 95

Figura 40 – Processo de carga e descarga de K^+ em filme eletrodepositado de PB, com corrente aplicada de 5 μA para a intercalação e desintercalação de K^+ 97

Figura 41 – Resultados de EDS para filmes de PB que passaram pelo processo de intercalação de íons por carga/descarga. Filmes eletrodepositados com carga eletrodepositada de 10 mC e a corrente de carga/descarga de 5 μ A. 98

Figura 42 – Difratoograma de raios-X obtido para amostras PB depositadas no potencial de +0,30 V e carga eletroquímica de 30 mC, que passaram por processo de carga e descarga utilizando diferentes eletrólitos: (—) PB como depositado; (—) PB com desintercalação de K^+ ; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação de K^+ ; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação de Na^+ ; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação em solução contendo de $LiClO_4$; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação em solução contendo NH_4Cl ; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação em solução contendo H_2SO_4 99

Figura 43 – (a) Ampliação do pico (200) para o difratograma de raios-X obtido para amostras que passaram por processo de carga ou descarga com diferentes intercalantes. (b) Parâmetros de rede calculados a partir dos picos observados em (a). (c) Ilustração da célula unitária do PB com potássio nos interstícios e identificação dos planos (200) (verde) e (400) (amarelo). (d) Razão entre a ocupação dos planos (400)/(200) e (222)/(111), com os seguintes átomos: (●) Fe ; (●) C ; (●) N ; (●) K 100

Figura 44 – Gráfico de eletrodeposição de filmes utilizando microbalança de cristal de quartzo para (—) PW depositado potenciostaticamente a +0,10 V e carga eletroquímica de 10 mC; (—) PB depositado potenciostaticamente a +0,30 V e carga de 10 mC; (—) PB eletrodepositado por voltametria cíclica com 30 ciclos. 102

Figura 45 – Gráfico de carga/descarga de K^+ utilizando solução eletrolítica de KCl 1M em filmes eletrodepositados com carga de 10 mC e potencial (a) +0,10 V, (b) +0,30 V. Para o filme de PW (+0,10 V) foram realizados 550 ciclos de carga e descarga e para o filme de PB (+0,30 V) foram realizados 40 ciclos de carga. Em (c) são apresentados resultados de ciclabilidade do filme de PW e em (d) os resultados de ciclabilidade do filme de PB. 103

Figura 46 – Gráficos de capacidade e capacidade específica obtidos a partir de testes de carga/descarga de K^+ utilizando solução eletrolítica de KCl 1M em filmes eletrodepositados de PB. Em (a) são apresentados resultados de carga/descarga utilizando filmes com diferentes espessuras (cargas eletroquímicas de deposição variando de 10 a 70 mC), quando

aplicada uma corrente contínua de 5 μA . Em (b) são apresentados resultados de carga/descarga em um único filme de PB, eletrodepositado com carga de 10 mC, quando aplicadas diferentes correntes de deposição (5, 10, 20, 50 e 100 μA . Em (c) são apresentados os resultados de capacidade em função da espessura dos filmes..... 106

Figura 47 – Resultados de EDS para filmes de PB que passaram pelo processo de intercalação de íons por carga/descarga, calculados considerando a célula unitária do PB. Filmes eletrodepositados com carga eletrodepositada de 10 mC e a corrente de carga/descarga de 5 μA .. 107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PB	Azul da Prússia, do inglês <i>Prussian Blue</i>
PW	Branco da Prússia, do inglês <i>Prussian White</i>
PY	Amarelo da Prússia, do inglês <i>Prussian Yellow</i>
BG	Verde de Berlim, do inglês <i>Berlin Green</i>
PB_i	Azul da Prússia insolúvel
PB_s	Azul da Prússia solúvel
PW_i	Branco da Prússia insolúvel
PW_s	Branco da Prússia solúvel
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncroton
XRD/DRX	Difratometria por raios-X
MEV/SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS	29
1.1.1	Objetivo geral	29
1.1.2	Objetivos específicos	29
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1	HEXACIANO FERRATO DE FERRO.....	31
2.2	SÍNTESE ELETROQUÍMICA.....	37
2.2.1	Eletrodeposição potencioestática	40
2.3	FENÔMENO DA DIFUSÃO	41
2.4	DISPOSITIVOS ARMAZENADORES DE ENERGIA	44
2.4.1	Baterias	46
2.4.2	Supercapacitores	49
3	METODOLOGIA	53
3.1	PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS DE PB E PW.....	53
3.1.1	Preparação do eletrodo de trabalho	53
3.1.2	Eletrólito	54
3.1.3	Eletrodeposição dos filmes finos de PB e PW	54
3.2	INTERCALAÇÃO IÔNICA EM FILMES FINOS	55
3.3	CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS	55
3.3.1	Perfilometria	55
3.3.2	Análise termogravimétrica	56
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura	56
3.3.4	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia	56
3.3.5	Espectrômetro de Massa por Íons Secundários (SIMS) ..	57
3.3.6	Espectroscopia Raman	57
3.3.7	Difração de raios-X	58
3.3.8	Microbalança de cristal de quartzo	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	REAÇÕES QUÍMICAS.....	61

4.2	ELETRODEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA	65
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	69
4.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	71
4.4.1	Discussão dos resultados e conclusões parciais	73
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	76
4.5.1	Discussão dos resultados e conclusões parciais	81
4.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN	82
4.6.1	Discussão dos resultados e conclusões parciais	85
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	86
4.7.1	Discussão dos resultados e conclusões parciais	90
4.8	INTERCALAÇÃO IÔNICA EM FILMES DE PB E PW....	94
4.8.1	Caracterização morfológica e composicional	96
4.8.2	Intercalação de K^+ em filmes finos de PB e PW	101
4.8.3	Discussão dos resultados e conclusões parciais	107
5	CONCLUSÕES.....	109
	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	111
	REFERÊNCIAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

Cada vez com menos tempo disponível, visando atingir elevados patamares de produtividade e querendo manter-se mais conectada com as notícias do mundo, a humanidade tem demandado por dispositivos eletrônicos que facilitem as atividades do cotidiano. É inegável a revolução tecnológica a que estamos sendo submetidos nos últimos vinte anos, assim como também é inegável a contribuição da física e da ciência e engenharia de materiais no estudo de novos materiais e desenvolvimento de novas tecnologias que são a base deste novo cenário. Dentre as diversas frentes de trabalho, a pesquisa por dispositivos capazes de gerar e armazenar energia tem sido uma das grandes áreas que tem alavancado tal revolução. De carros elétricos e híbridos a *smartphones*, *tablets*, *phabets*, *notebooks* e *drones* até a *smarthomes*, todos têm demandado por dispositivos de armazenagem de energia que durem mais tempo, carreguem mais rápido e ofereçam potências maiores. É neste contexto que surgem as baterias, os capacitores e supercapacitores como protagonistas.

As baterias podem ser classificadas em primárias (não permitem ser recarregadas) e secundárias (permitem recargas). Tais dispositivos têm como princípio de funcionamento a conversão da energia química em energia elétrica por meio de reações de oxidação e redução. Este processo faz com que uma corrente elétrica seja gerada do ânodo para o cátodo em decorrência da migração de íons no interior da mesma [1]. Os capacitores, diferentemente das baterias, armazenam energia de forma elétrica ao invés de química, sendo geralmente constituídos por eletrodos condutores carregados eletricamente separados por um material dielétrico. Já os supercapacitores armazenam energia de forma local na interface eletrodo-eletrólito, por meio de reações reversíveis rápidas, que não implicam em mudanças nos volumes do eletrodo ou eletrólito.

São três os parâmetros considerados fundamentais para avaliar o desempenho e eficiência de um dispositivo de armazenamento de energia: energia específica, potência específica¹ e ciclabilidade. A energia específica (expressa em Wh/kg) é a quantidade de energia que o dispositivo disponibiliza por unidade de massa enquanto a potência específica (expressa em W/kg) pode ser compreendida como a rapidez

¹ Embora seja comum autores tratarem a energia específica e densidade de energia como sinônimos, assim como potência específica e densidade de potência, tal afirmação conceitualmente é equivocada, uma vez que o conceito de densidade requer que o divisor seja uma unidade de volume e não de massa.

com que esta energia pode ser liberada/armazenada pelo dispositivo por unidade de massa. A ciclabilidade está relacionada à capacidade do dispositivo de permitir um elevado número de ciclos de carga e descarga sem que haja degradação do material, ou que ocorra degradação dentro de limites aceitáveis.

A **Figura 1** é uma das diversas representações do diagrama de Ragone. Tal diagrama ilustra a relação entre energia específica e potência específica, e como os dispositivos de armazenamento de energia estão dispostos no diagrama em função destas características. Como é possível perceber, os capacitores e supercapacitores possuem altos valores de potência específica, o que confere a tais dispositivos a capacidade de disponibilizar/entregar valores elevados de energia em um curto intervalo de tempo. Por outro lado as baterias e células a combustível possuem altos valores de energia específica – característica que permite armazenar altos valores de energia, mas com baixas taxas de disponibilização desta energia.

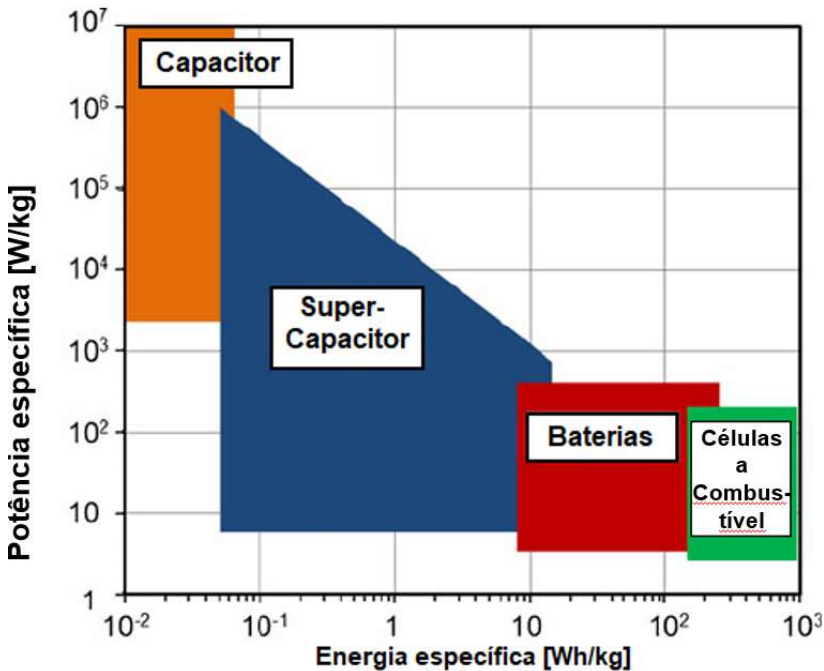


Figura 1 – Diagrama de Ragone, adaptado de [2].

As atuais baterias de lítio estão fortemente disseminadas mundialmente, sendo utilizadas em *smartphones*, ferramentas domésticas e inclusive em carros elétricos, atingindo uma produção anual de bilhões de unidades devido aos altos valores de energia específica (150 Wh/kg), eficiência (99%) e ciclo de vida (até 10^3 ciclos) [3]. Contudo há diversos problemas relativos à produção e limitações no uso de baterias de lítio que precisam ser sanados. Como exemplos podem ser citadas a toxicidade na manipulação de lítio e os subprodutos gerados na produção desta bateria, como o carbonato de cobalto II. Existe ainda uma necessidade em superar os atuais valores de potencial na reação de intercalação dos íons de lítio bem como dos valores de potência específica. Embora a reserva mundial de lítio esteja estimada em 40 milhões de toneladas, com Argentina e Bolívia detendo 9 milhões de toneladas cada [4], o processo de extração pode não acompanhar o ritmo de crescimento da demanda, uma vez que a Bolívia por exemplo ainda não iniciou o processo de extração de lítio em suas reservas. Além destas limitações para a produção de baterias secundárias, há também o fator limitador do supercapacitor já mencionado anteriormente, que são os baixos valores de energia específica [5]. Desta forma há um campo extremamente amplo de pesquisa para armazenamento de energia no qual compostos como o PB podem ser estudados: Na caracterização para possível utilização em eletrodos para baterias secundárias e para supercapacitores.

O Azul da Prússia – e sua forma reduzida, o Branco da Prússia – vem recebendo grande destaque na literatura [6] por apresentar características como alta estabilidade química, não toxicidade e baixo custo de produção. Além disso, o estudo de ânodos desenvolvidos em meio aquoso a partir dos análogos do PB ou de PB utilizando o sódio como elemento intercalante tem crescido nos últimos anos [7-11], tendo como principal atrativo a não toxicidade e pela abundância destes elementos na natureza, quando comparado com a oferta de lítio. O Azul da Prússia (PB, do inglês – *Prussian Blue*) é um composto conhecido cientificamente como hexacianoferrato (II) de Ferro (III) e de fórmula química $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$. Já o Branco da Prússia (PW, do inglês – *Prussian White*) é conhecido como hexacianoferrato (II) de Ferro (II) e de fórmula química $K_4Fe_4^{2+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$. Embora Coleby afirme que a descoberta do PB tenha ocorrido em 1704 [12] com utilização direcionada à pigmentação de tintas, é a partir de uma publicação de 1710 [13] complementada pelo trabalho de Brown de 1724 [14] que o processo de produção do PB é finalmente revelado. Mas foram as investigações realizadas por Neff em 1978 [15], demonstrando que o PB forma camadas

eletroativas após a eletrodeposição na superfície de eletrodos, que permitiram que o PB e seus análogos passassem a ser vistos como compostos promissores. Foi então na década de 1980 que o hexacianoferrato de ferro² passou a ser amplamente investigado para aplicação em sensoriamento iônico [16], eletrocromismo e janelas inteligentes (*smart windows*) para controle de fluxo de luz e calor [17] e ainda algumas aplicações magnéticas [18] e elétricas [19].

Uma grande atratividade do PB deve-se à facilidade de sintetização, podendo ser produzido na forma de nanopartículas ou filmes finos. O parâmetro de rede também é um diferencial, por permitir a intercalação de íons de diferentes elementos (como lítio, sódio e potássio) em sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) [20]. Keggin e Miles [21] foram os primeiros a proporem a estrutura do PB, utilizando a difratometria de raios-X para determinar pela primeira vez o parâmetro de rede igual a 10,2 Å. Na literatura é comum encontrarmos os termos PB solúvel ($KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$) e PB insolúvel ($Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$) [22], porém o termo solúvel não possui relação com a solubilidade em meio aquoso, mas pela facilidade em formar uma substância coloidal [23, 24].

O PB e o PW despertam forte interesse para aplicações em armazenamento de energia devido a características tais como tamanho do seu parâmetro de rede relativamente elevado, estabilidade eletroquímica, resistência à corrosão em meio aquoso, baixa toxicidade, etc. A possibilidade de sintetizar compostos análogos pela substituição dos átomos de ferro coordenados com nitrogênio (*N*) ou com carbono (*C*) por metais de transição, e a facilidade de intercalar íons de diferentes espécies em sítios intersticiais da estrutura cúbica também é uma vantagem associada a este composto. Pesquisas recentes [25, 26] mostraram que dispositivos como baterias de PB e PW e análogos apresentam alta estabilidade com preservação de 100% da capacidade de retenção após 10^3 ciclos de carga e descarga, além de altos valores de energia específica em baterias (48 Wh/kg) [27], indicando que tais dispositivos poderiam substituir os atuais dispositivos de armazenamento de energia.

² Nesta tese o termo hexacianoferrato de ferro será utilizado para referenciar-se de forma ampla ao conjunto de compostos de valência mista que possuem o ferro como metal de transição, podendo englobar dois ou mais dos seguintes compostos: Branco da Prússia, Azul da Prússia, Verde de Berlim e Amarelo da Prússia.

O uso de PB e PW como catodos com intercalação de potássio em baterias secundárias e supercapacitores já vem sendo discutido e proposto como alternativa aos atuais dispositivos, porém utilizando o método galvanostático de deposição ou por síntese química [28, 29]. O grupo LFFS já possui experiência no crescimento de PB utilizando o método de varredura cíclica de potencial [30] contemplando sua caracterização estrutural e ótica. Contudo ainda são escassas as pesquisas relacionadas à eletrodeposição potenciostática de PB e PW bem como o estudo da composição e caracterização morfológica e estrutural dos filmes produzidos por esta técnica. E os estudos propostos com a presente pesquisa permitirão avançar no sentido de determinar características de filmes eletrodepositados de PB e de parâmetros essenciais de intercalação de íons nestes filmes, contribuindo para que sejam identificados e caracterizados possíveis materiais para uma nova geração de baterias secundárias e supercapacitores.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo a caracterização da composição, estrutura e morfologia de filmes finos eletrodepositados de hexacianoferrato de ferro, identificando a possibilidade de aplicação em células eletroquímicas e supercapacitores.

1.1.2 Objetivos específicos

Para que seja possível atingir o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Compreender o processo de eletrodeposição potenciostática dos filmes de PB e PW, incluindo as reações químicas envolvidas no processo de formação destes compostos;
- Produzir filmes eletrodepositados de PB e de PW sobre substratos de ouro;
- Caracterizar morfológica e estruturalmente os filmes depositados e os filmes depositados com intercalação de íons por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e espectroscopia Raman, mapeando a relação entre estrutura e morfologia com os potenciais de deposição;

- Realizar testes de carga e descarga para descrever o processo de intercalação de íons;
- Determinar a influência dos íons intercalados na composição, morfologia e estrutura dos filmes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção será dada ênfase à descrição da caracterização dos hexacianoferratos de ferro observada na literatura, bem como dos processos de síntese eletroquímica e de difusão de espécies em sólidos, condição essencial para a caracterização de um composto quanto à sua viabilidade para utilização em dispositivos de armazenamento de energia. Ao final do capítulo serão abordados tópicos sobre baterias recarregáveis e supercapacitores, e os princípios de funcionamento de ambos.

2.1 HEXACIANOFERRATO DE FERRO

Os materiais de valência mista são uma classe de materiais que possuem a fórmula genérica $M_k^A[M^B(CN)_6]$, sendo M^A e M^B os metais de transição com diferentes valores de oxidação, e tendo o PB como o composto mais conhecido desta classe [31]. O PB pode ser produzido por síntese eletroquímica a partir de uma solução contendo íons ferrosos e íons de hexacianoferrato com diferentes estados de oxidação, sendo mais comuns as combinações de Fe^{3+} e $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$ ou de Fe^{2+} e $Fe^{3+}[(CN)_6]^{3-}$ [16]. Keggin e Miles [21] foram os responsáveis pelos primeiros estudos da estrutura do PB utilizando difração de raios-X pelo método do pó no ano de 1936. Mais tarde, Herren *et al.* [20] conseguiram, utilizando a difração de elétrons e nêutrons, determinar com maior precisão a estrutura do PB e encontraram o valor do parâmetro de rede igual a 10,13 Å. Apresentando estrutura cúbica de face centrada, resultando em um estrutura compacta com planos (200), (400), (111) e (222), e crescimento nas direções [100] e [111], cada átomo na célula unitária do PB possui uma coordenação com até 12 átomos vizinhos.

O PB pertence ao grupo cristalográfico $Fm\bar{3}m$ (número 225), com o Fe^{3+} ocupando a posição Wyckoff 4a (0; 0; 0), o Fe^{2+} ocupando a posição 4b ($\frac{1}{2}$, 0; 0), o K^+ ocupando a 8c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), e o C e N ocupando posições 24e ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; 0). A posição de Wyckoff pode ser entendida como a posição de qualquer átomo na célula unitária. Um cristal que tenha átomos em uma posição de Wyckoff também terá átomos nas posições simetricamente equivalentes obtidas por uma operação de simetria. Os operadores de simetria desse grupo cristalográfico são exibidos na Figura 2, a partir dos quais é possível obter as coordenadas de todos os átomos da estrutura cristalina [32]. Os símbolos representam movimentos como translação, rotação, reflexão, reflexão com deslizamento, centro de inversão, rotoinversão e eixo parafuso que, quando aplicados, indicarão a

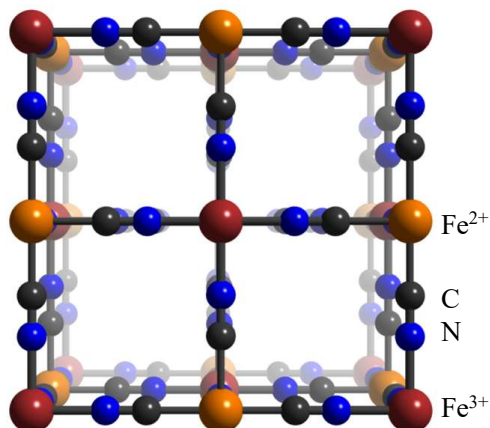


Figura 3 – Representação da célula unitária da estrutura do PB insolúvel.

A célula unitária do PB representado pela Figura 3 é composta por 8 octantes, sendo um destes octantes representado na Figura 4, com ênfase nos átomos de *C* e *N*. Cada octante possui um espaço intersticial de aproximadamente 3 \AA^3 e que pode ser ocupado por íons de potássio ou moléculas de água. Herren *et al.* propuseram que estes interstícios ou até mesmo as vacâncias – posições na estrutura cristalina que deveriam estar ocupadas por átomos mas estão vazias – de Fe^{3+} – *CN* possam ser ocupadas por até 14 moléculas de água por célula.

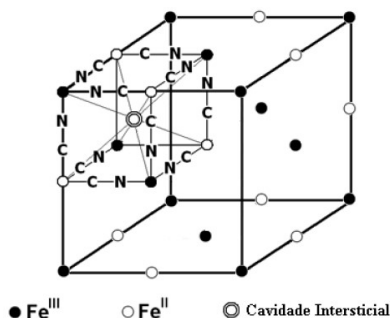


Figura 4 – Representação de um octante da célula unitária da estrutura do PB.

A partir das descobertas de Herren, de que até $\frac{1}{4}$ das posições de Fe^{2+} , *C*, e *N* não eram ocupadas, outras pesquisas foram realizadas com o intuito de identificar as posições ocupadas pelas moléculas de água na célula unitária, bem como identificar as vacâncias presentes e as

consequências desta hidratação do filme de PB. Em análise de TGA (análise termogravimétrica), Ganguli e Bhattacharya [33, 34] revelaram a presença de formas distintas de ligação das moléculas de água na estrutura do PB, embora os filmes tenham sido produzidos por precipitação. Na primeira delas a molécula de água estaria ligada ao Fe^{3+} ocupando as vacâncias deixadas pelo N . Em uma segunda condição, as moléculas de água ocupam os interstícios da célula do PB, em posições não ocupadas pelos íons de K^+ e na terceira condição as moléculas de água estariam ligadas ao Fe^{3+} , mas numa ligação fraca que poderia ser facilmente removida utilizando TGA. Conclusão semelhante foi obtida em pesquisa realizada por García-Jareño *et al.* [35]. Já Agrisuelas *et al.* propuseram que somente as vacâncias de Fe^{2+} são ocupadas por moléculas de água e que as demais moléculas de água também ocupam os interstícios não ocupados pelo K^+ , o que difere do que foi observado por Ganguli e Bhattacharya. Em recente pesquisa, Yang [36] propôs que as moléculas de água podem representar até 11,5% da massa do PB, o que pode, em algum nível ainda não determinado, influenciar o processo de intercalação de íons no PB. Tais estudos precisam ser aprofundados para que seja possível determinar o nível de influência das moléculas de água na estrutura do PB e caso, seja crítico, identificar mecanismos para remoção. Além de Yang, Song [37] propôs um tratamento térmico a 240 °C que pode liberar as moléculas coordenadas de água da estrutura do PB por meio da troca de elétrons entre as partículas cúbicas de PB, embora os filmes de PB analisados continham óxido de grafeno.

O estado de oxidação dos átomos de ferro determina as formas e nomes atribuídos ao PB e seus compostos derivados. Conforme mencionado anteriormente o PB em sua fase insolúvel, de fórmula química $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$, possui átomos de Fe com estados de oxidação $^{2+}$ e $^{3+}$ e é ausente de potássio nos interstícios. Já o composto PW, de fórmula química $K_4Fe_4^{2+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$, possui ambos os átomos de ferro no estado de oxidação $^{2+}$, e o surgimento dos íons de potássio ocorre para garantir o balanço de cargas. No sentido oposto, o composto contendo ambos os átomos de ferro no estado de oxidação $^{3+}$ é chamado de Amarelo da Prússia (PY – do inglês *Prussian Yellow*), de fórmula química $Fe^{3+}Fe^{3+}[CN]_6$. A Figura 5 representa uma voltametria cíclica típica do PB em que é possível observar o estado reduzido quando realiza-se a varredura cíclica no sentido do potencial mais negativo (obtendo-se o PW) e a oxidação do PB quando a varredura ocorre no sentido mais positivo do potencial (PY). As denominações atribuídas na época para

cada um destes compostos está relacionada com a aparência visual que possuem.

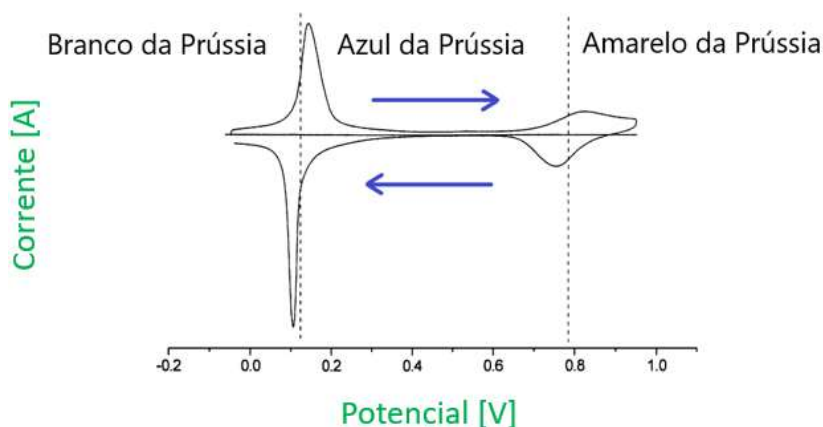
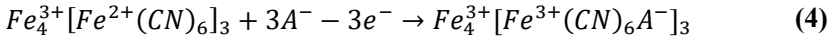
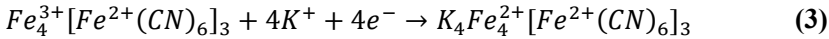
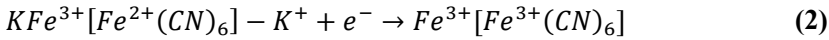
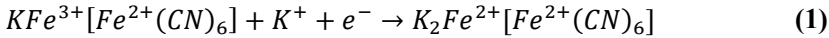


Figura 5 – Voltametria cíclica mostrando os principais estados de oxidação do composto, adaptado de [16].

Ao iniciar a varredura cíclica do potencial positivo em direção ao potencial negativo é possível identificar o pico de redução em torno de +0,18 V, correspondente à reação de formação do PW (ver equação (3)). É nesta reação de redução (corrente catódica) que ocorre a incorporação de 4 átomos de K com valência 1^+ nos interstícios do PW que, segundo Mortimer [38], faz-se necessário para que o composto mantenha a eletroneutralidade (12 cargas positivas e 12 cargas negativas). Independentemente da velocidade de varredura escolhida, as reações de redução e oxidação envolvidas são as mesmas. Ao atingir o ponto de inflexão, o potencial começa a ser varrido no sentido positivo até atingir o pico de corrente relativo ao processo de oxidação, quando ocorre a desincorporação do potássio. Neste pico ocorre a transformação do PW em PB, quando os átomos de potássio são removidos da estrutura do PW, retornando para a solução eletrolítica. Nesse caso a neutralidade de carga também é mantida, pois 4 átomos de Fe com valência 2^+ alternam para 3^+ .

As reações eletroquímicas bem como os possíveis estados de oxidação resultantes e as amplas aplicações resultam em um elevado número de publicações, inclusive em decorrência de divergências quanto ao processo de crescimento dos filmes de PB em substratos sólidos. As equações propostas por Itaya [39] para descrever as reações de oxidação e redução do PB são:



Na equação (1) o PB solúvel é convertido em PW solúvel por meio da redução do Fe^{3+} ligado aos átomos de N para Fe^{2+} , além da inserção de um íon de potássio por fórmula química para manter a eletroneutralidade. Esta reação ocorre quando é aplicada uma diferença de potencial de $-0,20$ V no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. Ao mesmo PB solúvel pode ser aplicada uma diferença de potencial de $+0,90$ V e, segundo a equação (2), o PY será obtido. Já a partir do PB insolúvel são propostas as equações (3) e (4) para descrever as reações de obtenção do PW e PY respectivamente, onde A^- representa o ânion do eletrólito de suporte. Por requerer potencial de redução elevado e por sua difícil preparação em solução aquosa [40], o PY não foi objeto de estudo desta pesquisa. A Figura 6 representa a estrutura do PW insolúvel obtido a partir da redução do PB insolúvel. Nota-se os 4 íons de K^+ localizados em 4 dos 8 interstícios disponíveis, os quais são removidos na oxidação para formar novamente a estrutura do PB.

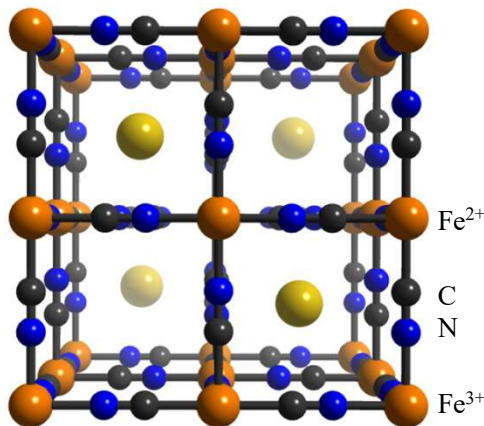


Figura 6 – Representação da célula unitária da estrutura do PW insolúvel.

2.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A técnica adotada para o crescimento dos filmes finos neste trabalho foi a deposição eletroquímica, que baseia-se em reações de oxirredução que ocorrem na superfície de eletrodos sólidos condutores ou semicondutores imersos em uma solução eletrolítica, resultando em uma camada depositada e expressa de forma geral como:



sendo O a espécie oxidada, R a espécie reduzida e ne^- correspondendo ao número de elétrons necessários para que a espécie oxidada seja reduzida. A produção de filmes em superfícies condutoras e semicondutoras de eletrodos ocorre em decorrência da passagem de corrente elétrica quando imersos em eletrólitos em células eletroquímicas, podendo ser empregados os métodos galvanostático (controle da corrente de deposição), potencioestático (controle do potencial de deposição) ou potenciodinâmico (varredura do potencial de deposição). Os eletrodos são chamados de eletrodo de trabalho, sendo este o eletrodo onde deseja-se realizar a deposição, enquanto o contra-eletrodo é necessário para completar o circuito elétrico. Na superfície dos eletrodos o mecanismo de condução deve mudar de iônico para eletrônico, sendo um processo que ocorre devido às reações eletroquímicas que promovem a redução ou a oxidação das espécies iônicas. A Figura 7 representa uma célula eletroquímica de dois eletrodos em que uma bateria está conectada ao eletrodo de trabalho (chave) e ao contra-eletrodo, os quais estão imersos na solução eletrolítica.

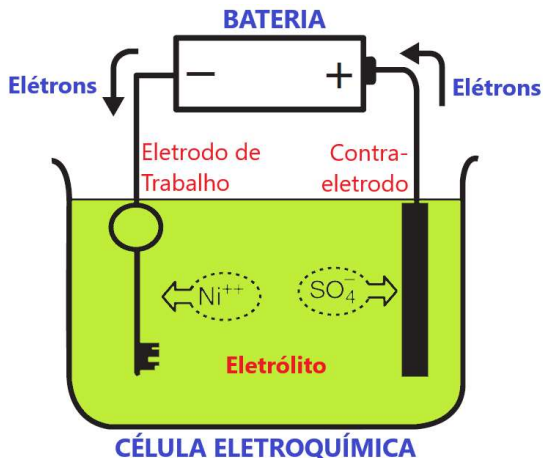


Figura 7 – Representação simplificada de uma célula eletroquímica de dois eletrodos, adaptada de [41].

Ao ser aplicada uma diferença de potencial entre os terminais uma corrente elétrica fluirá entre os eletrodos. Como o eletrodo de trabalho está conectado ao terminal negativo, as espécies positivas de Ni^{2+} se moverão nesta direção enquanto os íons negativos de SO_4^{2-} se moverão na solução eletrolítica em direção ao contra-eletrodo. Neste processo a reação responsável pelo depósito do filme é a reação de redução, onde íons positivos se acumulam na superfície do eletrodo de trabalho, recebendo elétrons deste eletrodo e resultando na equação: $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$.

A Figura 8 ilustra o processo de eletrodeposição utilizando uma célula eletroquímica de 3 eletrodos. O potencial é medido entre o eletrodo de trabalho e eletrodo de referência enquanto as reações de redução e oxidação ocorrem no eletrodo de trabalho, e a corrente elétrica flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Em uma voltametria cíclica ocorre a aplicação de uma rampa de potencial elétrico entre dois valores extremos de potencial. O potenciostato inicia a varredura de um potencial inicial até atingir o potencial de reversão, retornando ao potencial inicial para completar um ciclo. Uma análise dos voltamogramas obtidos permite identificar se há transferência de elétrons na interface eletrodo de trabalho/eletrólito, caso haja variação de corrente no intervalo de potencial escolhido (geralmente identificado por picos). Se a reação for reversível serão observados picos de redução e de oxidação e, consequentemente, os potenciais de redução e oxidação do composto.

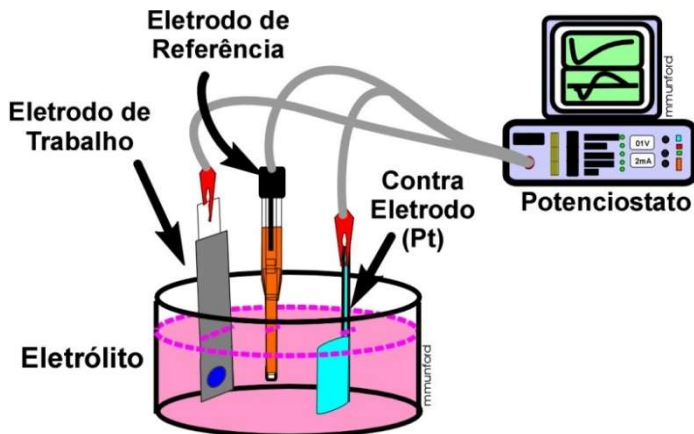


Figura 8 – Ilustração da célula eletroquímica de três eletrodos para deposição, adaptada de [42].

O PB é comumente obtido por precipitação a partir da combinação de íons ferrosos e de íons de hexacianoferratos [28, 29], contudo o composto obtido por este método apresenta alta porosidade, grande dispersão no tamanho de grão e baixa definição dos contornos de grão. Por esta razão, pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de obter filmes de PB com menor porosidade e grãos mais definidos, o que facilita a intercalação dos íons nos interstícios. You *et al.* obtiveram resultado positivo quanto à baixa porosidade, tamanho médio do grão e alta definição dos contornos de grão, os filmes produzidos contém sódio ao invés de potássio [26].

O mecanismo de formação de depósitos sobre a superfície do eletrodo de trabalho em um processo de eletrodeposição é ilustrado na Figura 9. Neste mecanismo, que considera que os íons no eletrólito estão solvatados (cercados por moléculas de água), os íons deslocam-se por difusão até a superfície do eletrodo de trabalho, onde recebem um elétron e são adsorvidos na superfície do eletrodo. Neste processo são formados os adátomos (do inglês *adsorbed atoms* – átomos adsorvidos) que ao difundirem-se na superfície do eletrodo iniciam a formação de aglomerados atômicos (núcleos) que evoluem para núcleos estáveis que crescem e formam os grãos do depósito.

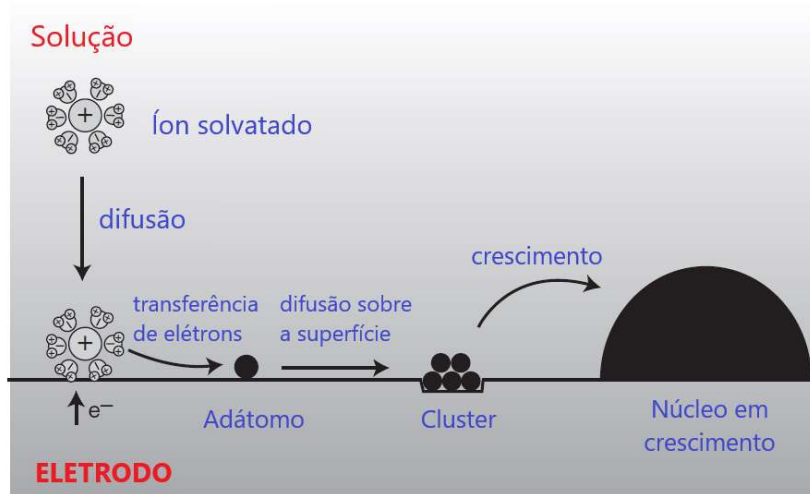


Figura 9 – Ilustração do mecanismo de formação de depósitos, adaptada de [41].

Uma técnica comumente adotada no estudo de reações eletroquímicas é a voltametria cíclica a baixas taxas de varredura do potencial. A varredura lenta do potencial dá origem a um comportamento limitante que independe se a nucleação sob condição potencioestática ocorre de forma instantânea ou progressiva. Duas principais características deste método é que os picos de corrente obtidos são estreitos e menores, além do fato de apresentarem uma histerese nos valores de potencial, aproximando-os ao valor do potencial de semi-reação (E^0) [41, 43]. Em uma varredura lenta de voltametria cíclica a camada de difusão crescerá muito mais distante do eletrodo uma vez que haverá tempo suficiente para a migração de espécies no eletrólito. Contudo, o fluxo de espécies será menor e a densidade de corrente, sendo proporcional ao fluxo de espécies em direção ao eletrodo, será menor quando comparada com taxas de velocidades de varredura maiores [44]. A voltametria cíclica de varredura lenta pode ser utilizada para diferenciar a corrente controlada por difusão da corrente faradaica, uma vez que estas correntes dependem de forma diferente da taxa de varredura [45].

2.2.1 Eletrodeposição potencioestática

No processo de eletrodeposição potencioestática o potencial medido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é controlado pelo potencioestato e mantido constante. A variação da corrente elétrica

que ocorre do eletrodo de trabalho para o contra-eletrodo é uma medida da taxa com que as reações eletroquímicas ocorrem. A curva de corrente em função do tempo registrada durante a eletrodeposição é chamada de transiente de corrente. A Figura 10 representa um transiente de corrente de uma eletrodeposição potencioestática. A carga eletrodepositada pode ser calculada utilizando a equação:

$$Q = \int_0^t i dt \quad (6)$$

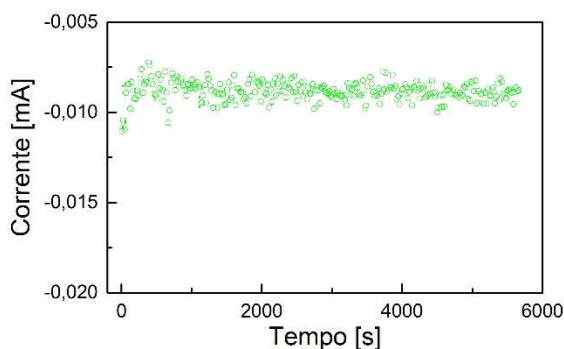


Figura 10 – Gráfico dos transientes de corrente para uma eletrodeposição potencioestática.

2.3 FENÔMENO DA DIFUSÃO

O fenômeno da difusão segundo Pletcher [46] é o movimento de espécies devido à presença de gradientes de concentração na solução. Estes gradientes ocorrem devido ao consumo de espécies próximas à superfície do – e pelo – eletrodo, resultando no transporte de massa da região de maior concentração para a região de menor concentração da solução. O fenômeno da difusão é extremamente importante para a compreensão de processos eletroquímicos, tendo em vista que a transferência de massa de espécies presentes no eletrólito próximos à superfície do eletrodo de trabalho é dependente principalmente da taxa de reação oxidação/redução. Isto ocorre porque a concentração de espécies na proximidade do eletrodo depende da taxa de adsorção das espécies pelo eletrodo.

Segundo a Primeira Lei de Fick, o fluxo molar de espécies (em $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$) através de um plano paralelo à superfície do eletrodo é proporcional ao gradiente de concentração desta espécie (em mol/cm^4) e depende do coeficiente de difusão D (em cm^2/s), conforme a seguinte expressão:

$$\text{Fluxo} = -D \frac{\partial c}{\partial x'}, \quad (7)$$

onde o sinal negativo indica que as moléculas estão se movendo da região de maior concentração para a região de menor concentração. Ao aplicar a Primeira Lei de Fick à superfície do eletrodo (considerando $x = 0$), e igualando ao fluxo de elétrons tem-se a relação entre fluxo de espécies e a densidade de corrente elétrica (I) para as reações de oxidação e redução, conforme equações (8) e (9):

$$\frac{I}{nF} = -D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (8)$$

$$\frac{I}{nF} = +D_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (9)$$

onde n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday e os sufixos O e R referem-se às espécies oxidada e reduzida, respectivamente. Já a Segunda Lei de Fick descreve a mudança do gradiente de concentração em função do tempo devido ao fenômeno da difusão e é descrita pela seguinte expressão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10)$$

Uma consequência da segunda lei de Fick é o fato de que a diferentes distâncias do eletrodo imerso no eletrólito, a concentração de espécies será diferente em decorrência da difusão que está ocorrendo no eletrólito. Para resolver a equação (10) e determinar a densidade de corrente elétrica para as espécies O e R , a partir da realização de voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura, Pletcher [46] propõe a consideração de condições iniciais de contorno que levam à equação a seguir denominada de equação de *Randles-Sevcik*, válida para a temperatura de 25 °C:

$$I_p = (2,69 \times 10^5)n^{3/2}c_0^\infty D^{1/2}v^{1/2} \quad (11)$$

Observa-se pela expressão acima que em um processo reversível de voltametria cíclica, a intensidade da corrente de pico variará de forma linear em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. É possível, desta forma, realizar voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura do potencial e a razão $I_p/v^{1/2}$ deverá permanecer constante e independente de v . Ao reordenar os termos da equação (11) e considerando que I_p é a densidade de corrente elétrica do pico catódico durante a voltametria cíclica, temos a equação (12), onde a área A do eletrodo em que o filme é depositado é medida em cm^2 e D é obtido em cm^2s^{-1} .

$$D = \left(\frac{i}{A(2,69 \times 10^5)n^{3/2}c_0^\infty v^{1/2}} \right)^2 \quad (12)$$

Pela expressão acima verifica-se que o coeficiente de difusão de uma espécie decresce com o aumento da concentração da espécie no eletrólito (ou filme, caso a difusão de interesse seja no sólido). Além disso, o coeficiente de difusão é dependente da razão entre a corrente elétrica do pico e a raiz quadrada da velocidade. Ao construir um gráfico da corrente de pico em função da raiz quadrada das diferentes velocidades de varredura é possível obter o coeficiente angular da reta, que será independente da velocidade e poderá ser utilizado na expressão do coeficiente de difusão acima. A concentração da espécie para esta pesquisa foi calculada a partir da quantidade de íons de K^+ na célula unitária do PB. Considerando que até 4 íons de K^+ podem ser intercalados na célula unitária de PB, temos:

$$1 \text{ mol} \rightarrow 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}$$

$$x \text{ mol} \rightarrow 4 \text{ átomos}$$

$$x = 6,64 \times 10^{-24} \text{ mol}$$

Considerando que a célula unitária do PB possui $\sim 1,02 \text{ nm}$, o que leva a um volume de $\sim 1,061 \text{ nm}^3$, a concentração de K^+ na célula unitária será:

$$c_0^\infty = \frac{6,64 \times 10^{-24} \text{ mol}}{1,061 \text{ nm}^3} = \frac{6,64 \times 10^{-24} \text{ mol}}{1,061 \times 10^{-21} \text{ cm}^3}$$

$$= 6,26 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$$

O coeficiente de difusão terá papel fundamental no desenvolvimento de baterias secundárias e supercapacitores por ser o fator limitante para a intercalação de íons nos eletrodos, indicando quão rápidos tais dispositivos poderão ser carregados/descarregados.

2.4 DISPOSITIVOS ARMAZENADORES DE ENERGIA

Como já mencionado anteriormente os dispositivos para armazenamento de energia são requeridos em diversas aplicações tecnológicas, sendo necessário cada vez mais desenvolver dispositivos que possuam valores elevados de energia específica, potência específica e ciclabilidade. Os principais dispositivos utilizados para conversão e/ou armazenamento de energia atualmente são as células a combustível [47], capacitores eletrolíticos [48], supercapacitores [49] e baterias [50]. A escolha por um tipo específico de armazenamento de energia dependerá da aplicação e de como ocorrerá o consumo da energia armazenada. Embora haja similaridades entre alguns destes dispositivos, os mecanismos de conversão e armazenamento de energia são distintos.

Os capacitores eletrolíticos convencionais armazenam a energia elétrica de forma eletrostática por meio da separação de cargas de sinais opostos em um campo elétrico na camada do dielétrico inserido entre dois eletrodos. A utilização deste dispositivo já está bem difundida em dispositivos eletrônicos, embora sua principal limitação seja os valores baixos de energia específica que podem armazenar. Já a célula a combustível é um dispositivo que converte a energia química decorrente de reações químicas de oxirredução de um agente condutor e um agente oxidante (fornecidos externamente de forma contínua) em energia elétrica, obtendo elevados valores de eficiência nesta conversão. Embora também se utilize do mesmo princípio de conversão de energia química em elétrica a partir de uma reação de oxirredução, as baterias diferem das células a combustível por contemplarem o armazenamento da energia elétrica produzida, além de já possuírem os agentes responsáveis pelas reações de oxirredução, sem a necessidade de alimentação externa destes agentes. Diferente dos capacitores convencionais os supercapacitores não utilizam dielétricos como separador, mas um eletrólito e uma fina camada de um isolante como separador.

Três características são consideradas cruciais para a viabilidade de um filme para uso como eletrodo em baterias secundárias ou supercapacitores: (i) Capacidade do composto no eletrodo de mudar seu estado de valência; (ii) Espaço intersticial para acomodação do íon durante o processo de intercalação; (iii) Reversibilidade do processo de intercalação. Estes fatores, associados com o coeficiente de difusão do íon no eletrodo são fundamentais e grandes limitadores dos valores de energia específica e de potência específica, pois influenciam diretamente na capacidade específica dos dispositivos de armazenamento de energia.

A capacidade específica, parâmetro que indica a carga fornecida pelo dispositivo em função da massa do cátodo, pode ser calculada por meio da equação (13). Este valor é teórico e depende apenas do número de elétrons envolvidos (n) na semi-reação, da constante de Faraday (F) e da massa molar do eletrodo (M).

$$C_t = \frac{nF}{3600M} \quad (13)$$

Considerando que a constante de Faraday é 96485,33289 C/mol, que os elétrons envolvidos na reação são 4, que a massa molar do PB é 859,2282 g/mol, e considerando a reação proposta da equação (3), a capacidade específica teórica do PB será:

$$C_t = \frac{4 \times 96485,33289 \text{ C}}{3600 \times 859,2282 \text{ mol}} \times \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 0,12480 \frac{\text{Ah}}{\text{g}} = \mathbf{124,80 \text{ mAh/g}}$$

Para o cálculo do valor experimental da capacidade específica deve-se utilizar a equação (14), que ao invés do número de elétrons e da constante de Faraday considera o tempo gasto no processo de carga (t) e a corrente (i) fornecida ao eletrodo para que ocorra o processo de carregamento. No cálculo do valor experimental a massa molecular (M) do eletrodo é substituída pela massa convencional ativa do eletrodo (m). Na prática dificilmente o valor teórico é atingido devido às perdas e resistência interna do dispositivo.

$$C_p = \frac{it}{3600m} \quad (14)$$

Outra variável importante quantificada em estudos de baterias e disponibilizada inclusive por fabricantes é a Taxa C (*C-Rate*). A taxa C

de um dispositivo é uma medida para quantificar a carga ou descarga de corrente até atingir a sua capacidade nominal em um tempo específico. Supondo uma bateria que tenha capacidade nominal de 1000 mAh, a mesma fornecerá 1000 mA durante 1 h se descarregada à taxa de 1C. Se esta mesma bateria for descarregada à Taxa C de 0,5C, o processo de descarregamento da bateria levará 2 horas. A Taxa C é um importante dado para avaliação de baterias porque em geral a disponibilização de energia armazenada depende da velocidade com que a mesma é carregada.

2.4.1 Baterias

Volta [51] foi o precursor do mecanismo de conversão de energia química em energia elétrica, que utiliza as reações de oxirredução que ocorrem no ânodo e cátodo. Volta utilizou eletrodos de zinco e cobre e uma solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito. Na reação de oxidação o zinco do eletrodo foi dissolvido no eletrólito sob a forma de íons Zn^{2+} , liberando dois elétrons no eletrodo. Já na reação de redução, os íons de hidrogênio (H^+) do eletrólito se combinam com dois elétrons (e^-) na superfície do eletrodo de cobre formando uma molécula não carregada de H_2 . A bateria desenvolvida por Volta não era adequada para aplicações que demandassem fornecimento de corrente elétrica por um intervalo longo de tempo, até que surgiu a célula de Daniell [52] que resolvia este problema. Os anos se passaram e a pesquisa em conversão de energia permitiu o desenvolvimento de novos dispositivos, como a célula recarregável de chumbo de Planté em 1859, a bateria secundária de níquel-cádmio de Jungner em 1899, a bateria primária de lítio da Matsushita/Panasonic em 1972, a primeira bateria primária de íon de lítio proposta por Goodenough em 1980 [53] até que em 1987 Yoshino desenvolveu a primeira bateria de $LiCoO_2$ [54]. A bateria de Yoshino veio a ser produzida e comercializada pela Sony que lançou em 1991 um telefone celular e uma câmera de vídeo com estas baterias, dando início à massificação destes dispositivos. A bateria comercial desenvolvida pela Sony possuía uma energia específica de 80 Wh/kg além de uma ciclabilidade de 60 ciclos. A partir deste momento iniciou-se então uma corrida no estudo de novos materiais que pudessem ampliar os valores de potência específica, energia específica e número de ciclos.

A Figura 11 ilustra o processo de carga e descarga de uma bateria de íon de lítio. Durante a descarga em que um dispositivo externo representado pela lâmpada é conectado à bateria, o fluxo de elétrons

ocorre do ânodo (LiC_6) em direção ao cátodo ($LiCoO_2$). Os íons de lítio deixam o ânodo e são difundidos no eletrólito. O cátodo receberá o íon de lítio simultaneamente ao recebimento do elétron vindo da lâmpada. O cobalto do cátodo mudará sua valência de 4^+ para 3^+ ao receber o íon de lítio. Na etapa de carregamento, quando a bateria é conectada a uma fonte externa de tensão, o fluxo ocorrerá de forma invertida.

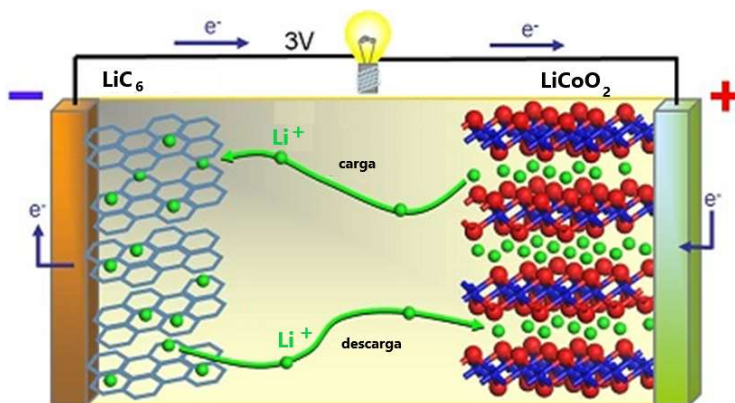


Figura 11 – Ilustração do processo de carga/descarga de uma bateria secundária, adaptado de [55].

Em geral, o foco das pesquisas recentes tem sido na substituição do lítio como íon intercalante, além da busca por diferentes eletrodos que permitam um número maior de intercalações durante os processos de carga e descarga, resultando na ampliação da capacidade específica da bateria. Em artigo publicado em 2007, Chan [56] propôs a substituição do ânodo de grafite por nanofios de silício, pelo fato de o silício possuir uma capacidade específica teórica de 4200 mAh/g (cerca de 10 vezes a capacidade específica do grafite). Embora tal pesquisa seja promissora, no artigo já ficam evidenciados dois grandes problemas: uma perda irreversível na capacidade específica do dispositivo de quase 20% após o primeiro ciclo de carga e descarga, além de não possuir dados da performance para além de 20 ciclos de carga e descarga, sendo evidente a deterioração do silício devido à intercalação dos íons de lítio [57]. Para resolver o problema da baixa ciclabilidade, Zaghbi *et al* [58, 59] propuseram a substituição do ânodo de grafite por $Li_4Ti_5O_{12}$. Tal mudança permitiu ampliar o número de ciclos de carga e descarga de 3000 para 30000, mas por outro lado obteve um baixo valor de capacidade (800 mAh). Outra proposta bem distinta é a bateria de *Li-Air*, citada

inicialmente Abraham *et al* [60] e proposta por Ahn [61], a qual foi criticada por Christensen [62] e Balaish [63] em seus *reviews* devido aos problemas de corrosão gradativa dos eletrodos. A Figura 12 ilustra o processo de carga e descarga de uma bateria de lítio-ar que utiliza a oxidação do lítio no ânodo e a redução do oxigênio (disponível no ar ambiente) para induzir um fluxo de corrente.

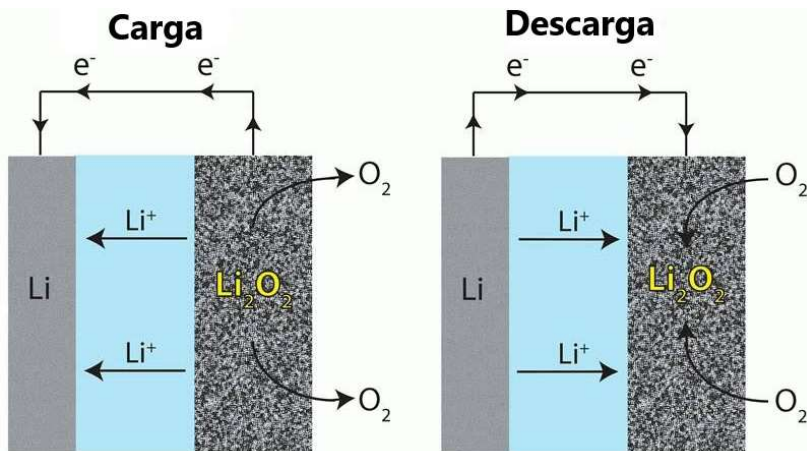


Figura 12 – Ilustração do processo de carga/descarga de uma bateria de *Li-Air*.

Tais dispositivos atingem valores de energia específica superiores a 11000 Wh/kg, similar aos valores obtidos em sistemas utilizando combustíveis fósseis, fazendo com que tais baterias pudessem ser empregadas em veículos elétricos ou híbridos. Contudo, o contato da célula com o ar provoca uma gradativa corrosão dos eletrodos, além de permitir uma série de reações secundárias dos eletrodos com os demais gases presentes na atmosfera, fazendo com que a ciclabilidade seja o ponto crítico destes sistemas.

Em 2015 Son *et al.*, associados ao Instituto Avançado de Tecnologia da Samsung, propuseram a utilização de grafeno crescido sobre nanopartículas de silício para utilização como cátodo em baterias de íons de lítio. O grafeno serviria para reduzir a dilatação volumétrica do silício causada pelos íons de lítio durante a intercalação. Os resultados encontrados apontaram para valores de densidade de energia de aproximadamente 1,5 vezes o valor encontrado para baterias convencionais de íon de lítio após 200 ciclos de carga/descarga, o que em um primeiro momento parecia ser extremamente promissor [64]. Em

2016 a fabricante Samsung lançou um *smartphone* que possuía uma bateria com características similares às do dispositivo desenvolvido por Son *et al.* mas que não teve o resultado esperado: Nos meses seguintes os consumidores testemunharam o superaquecimento da bateria a ponto de incendiar centenas de aparelhos [65], culminando em um recall de aproximadamente 5 bilhões de dólares à empresa. Embora não tenha sido a causa principal do superaquecimento das baterias, um fator construtivo teve grande participação para que as mesmas viessem a entrar em combustão: A utilização de eletrólitos líquidos. Em recente artigo, Chen propôs a utilização de polímeros sólidos associados a cátodos contendo grafeno como opção para evitar o superaquecimento e inflamabilidade de baterias [66] uma vez que o eletrólito líquido seria substituído por eletrólito sólido polimérico. No estudo não foram notados valores superiores de capacidade específica ou ciclabilidade quando comparados com as atuais baterias de íons de lítio [67].

2.4.2 Supercapacitores

Os supercapacitores são considerados capacitores de alta densidade por possuírem valores mais elevados de capacitância do que os capacitores convencionais, sendo um dispositivo intermediário entre as baterias secundárias e os capacitores eletrolíticos em termos de energia específica. Além disso têm como diferenciais o atingimento de valores superiores de potência específica e maior rapidez no processo de carga e descarga quando comparado com baterias. Ao invés de utilizar o dielétrico como nos capacitores eletrolíticos tradicionais, os supercapacitores utilizam dois eletrodos metálicos, imersos em um eletrólito líquido. No supercapacitor eletroquímico o armazenamento de energia ocorre de forma local na interface eletrodo-eletrólito, por meio de reações reversíveis rápidas que não implicam em mudanças nos volumes do eletrodo ou do eletrólito, diferente de baterias em que o armazenamento envolve uma mudança na densidade dos eletrodos e dos eletrólitos por meio de reações químicas mais lentas [68]. Na Figura 13 é apresentada uma ilustração do funcionamento de um supercapacitor quando carregado e quando está descarregado. Quando uma diferença de potencial é aplicada aos eletrodos, os íons do eletrólito formam duplas camadas de polaridade oposta à polaridade dos eletrodos, deixando-o carregado. Durante o processo de descarregamento, o processo inverso ocorre fazendo com que os íons migrem da interface dos eletrodos para o volume do eletrólito.

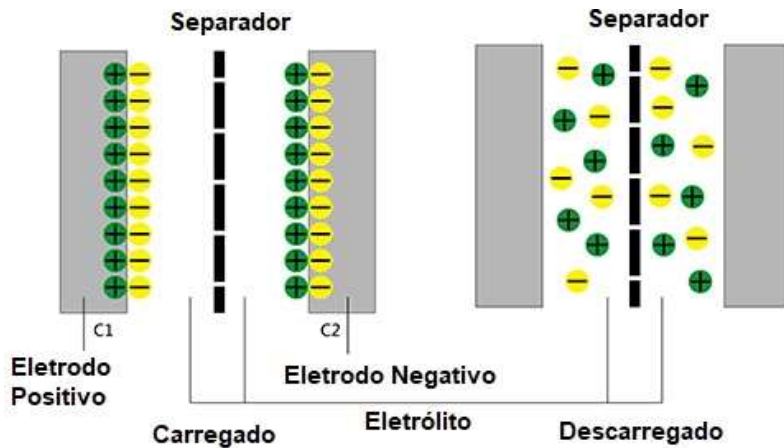


Figura 13 – Ilustração do processo de carga/descarga de um supercapacitor.

Nos capacitores eletroquímicos a energia pode ser armazenada de duas formas: eletrostática com o acúmulo de cargas opostas na interface eletrodo-eletrólito, conhecido como processo não faradaico ou por meio da conversão da energia eletroquímica dos materiais ativos em energia elétrica por meio de reações faradaicas de oxirredução [69]. Os supercapacitores podem ser classificados em: supercapacitores de dupla camada, pseudocapacitores e supercapacitores híbridos [49, 70, 71]. Os supercapacitores de dupla camada são compostos por duas camadas condutoras paralelas, separadas por um material isolante que inibe a transferência de carga entre o dielétrico e os eletrodos (ver Figura 13). Ao ser aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos, os elétrons migram de um eletrodo em direção ao outro, movimento seguido pelas cargas pelo circuito externo, sem penetrarem o material isolante. Nos pseudocapacitores o armazenamento eletroquímico ocorre por meio de reações de oxirredução que ocorrem devido às propriedades químicas dos materiais, sem a formação de uma dupla camada elétrica. Em geral, são utilizados polímeros condutores e hexacianoferratos ou óxidos de metais na composição destes dispositivos. Os supercapacitores híbridos possuem características comuns dos outros dois tipos de supercapacitores, pois são compostos de materiais à base de carbono como eletrodo, e compósitos de metais depositados na superfície. Como resultado, os supercapacitores híbridos apresentam dupla camada ao mesmo tempo em que permitem a transferência de íons entre o eletrodo e a solução eletrolítica. Um resumo dos tipos de supercapacitores e seus materiais é apresentado na Figura 14.

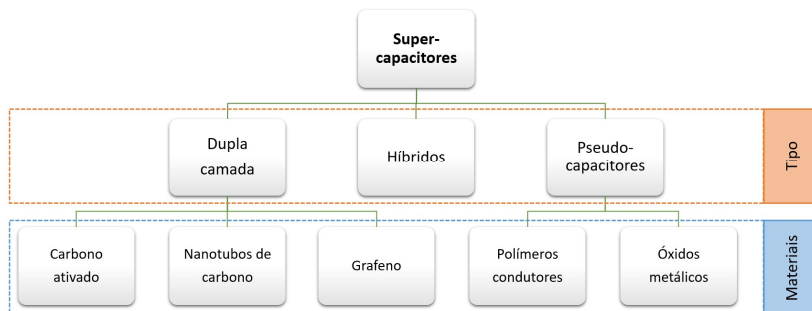


Figura 14 – Classificação dos diferentes tipos de supercapacitores, identificados por tipos de funcionamento e por materiais utilizados, adaptado de [49].

Atualmente, a atenção da comunidade científica referente ao armazenamento de energia tem sido direcionada para o desenvolvimento de supercapacitores que apresentem maiores valores de energia específica e de potência específica além de um longo ciclo de vida. Dentre os vários materiais estudados para pseudocapacitores polímeros condutores como polianilina (PANI) e polipirrol (PPY) têm recebido grande destaque. Contudo, esses materiais apresentam baixa estabilidade durante os processos de carga e descarga (baixa ciclabilidade), tornando-se inviáveis. Os óxidos metálicos como o MnO e RuO_2 também têm tido relevante destaque em pesquisas por apresentarem elevados valores de capacidade específica, contudo o RuO_2 só opera em meios ácidos enquanto o MnO possui baixa ciclabilidade [72]. A adoção de nanoestruturas (principalmente de carbono) na superfície dos cátodos também tem sido amplamente estudada para aumentar os valores de capacidade específica e energia específica dos supercapacitores [73], porém o principal problema encontrado tem sido a interface destas nanoestruturas com os eletrodos dos supercapacitores.

Pelo exposto, evidencia-se que há ainda espaço para que pesquisas envolvendo o estudo de cátodos, ânodos, eletrólitos e difusão de íons sejam realizadas. Pesquisas que abordem este tema permitirão um aprofundamento no estudo dos materiais em função dos parâmetros de interesse (como capacidade específica, ciclabilidade, energia específica e potência específica). Como resultados destas pesquisas espera-se identificar materiais que permitam aprimorar um ou mais destes parâmetros de interesse dos dispositivos de conversão e armazenamento de energia, fazendo com que esta pesquisa de doutorado tenha pertinência.

3 METODOLOGIA

As atividades de pesquisa desta tese foram compostas por três etapas distintas: Produção dos filmes finos, intercalação iônica nos filmes produzidos e caracterização dos filmes antes e após as intercalações de íons. A seguir são descritas cada uma destas etapas, contemplando um resumo dos métodos adotados, características de operação de equipamentos – quando relevantes – e breves descrições do princípio de funcionamento ou conceitos físicos envolvidos.

3.1 PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS DE PB E PW

A etapa de produção dos filmes de PB e PW foi composta por três sub-etapas: Produção do substrato por evaporação, preparação da solução eletrolítica e eletrodeposição dos filmes. A seguir são detalhadas cada uma destas sub-etapas.

3.1.1 Preparação do eletrodo de trabalho

A preparação do eletrodo de trabalho precede à eletrodeposição dos filmes finos de PB, sendo o silício do tipo n com orientação [100] o substrato escolhido para ser utilizado como base para a evaporação dos substratos. As lâminas de silício comerciais foram cortadas em retângulos com aproximadamente 1 cm^2 de área, e uma solução de 5% de ácido fluorídrico (*HF*) aplicada sobre a superfície para a remoção do óxido de silício. Após a limpeza as lâminas foram enxaguadas com água deionizada, secas com gás nitrogênio e fixadas no porta-amostra da evaporadora térmica por feixe de elétrons. Um filamento de tungstênio é aquecido por meio de uma diferença de potencial de aproximadamente 3 kV, produzindo um feixe de elétrons que é excitado devido ao aquecimento. O feixe de elétrons é direcionado para o alvo contendo o material a ser evaporado e, em um processo de liquefação seguido por evaporação, provoca a transferência do material do cadinho para a lâmina de silício.

Na evaporadora foi gerada a pressão da ordem de 10^{-7} mbar e, após a estabilização da pressão, o alvo contendo o material a ser evaporado é bombardeado com aplicada uma tensão de aproximadamente 3 kV entre o filamento de tungstênio e o cadinho. O aumento da temperatura do alvo provocado pela diferença de potencial Esta diferença de potencial provoca o, direcionando o feixe de elétrons gerado no

filamento para o alvo de. A taxa de crescimento do filme fino foi monitorada utilizando uma microbalança de cristal de quartzo. Para este trabalho foram evaporados na lâmina de silício filmes de *Cr* e *Au* com espessuras de aproximadamente 2 nm e 50 nm, respectivamente.

3.1.2 Eletrólito

A concentração da solução eletrolítica utilizada foi a prevista na literatura [74], proposta pelo próprio grupo de pesquisa do LFFS³, sendo composta por 0,25mM de $K_3Fe(CN)_6$, 0,25 mM de $FeCl_3$, 1,00 M de KCl e 5,00 mM de HCl , preparada com água filtrada e deionizada, apresentando pH de aproximadamente 2,20, sem agitação e em temperatura ambiente (~23 °C). Esta escolha por uma baixa concentração de $FeCl_3$ (0,25 mM) e $K_3Fe(CN)_6$ (0,25 mM) e alta concentração de KCl (1 M) em comparação com a literatura [75-77] resultou na maioria dos potenciais de deposição em filmes uniformes e compactos e, na maioria dos casos, ausente de trincas. A solução de HCl foi empregada para a dissolução dos reagentes óxidos. O eletrólito foi borbulhado com gás nitrogênio por cerca de vinte minutos para reduzir a presença de oxigênio na reação antes do início da deposição, e mantido durante todo o processo de eletrodeposição. Também foram realizados estudos utilizando concentrações diferentes das citadas acima, as quais serão detalhadas no tópico 4 desta tese.

3.1.3 Eletrodeposição dos filmes finos de PB e PW

Embora o grupo de pesquisa do LFFS já tenha proposto e estudado o crescimento de PB utilizando a voltametria cíclica, nesta pesquisa foi adotada a eletrodeposição potenciostática, utilizando-se um potenciostato Metrohm AutoLAB PGstat 302N. Esta escolha foi motivada por permitir um controle melhor da espessura bem como uniformidade dos filmes depositados. Tipicamente em um processo de eletrodeposição potenciostática faz-se necessário realizar previamente uma voltametria cíclica para identificar os picos de redução e oxidação do filme. Os picos de corrente indicam, em geral, o valor de potencial em que a eletrodeposição do filme é otimizada. Estudos preliminares

³ Esta foi a *concentração padrão do eletrólito* utilizada nesta pesquisa na maioria das eletrodeposições e estudos de voltametria cíclica de potencial. Quando a concentração do eletrólito for diferente, serão fornecidas informações detalhadas sobre as concentrações de cada composto utilizado.

realizados pelo grupo de pesquisa do LFFS já indicaram valores típicos para eletrodeposição de PB e PW iguais a +0,30 V e +0,18 V, respectivamente. Contudo, esta pesquisa contemplou um estudo de eletrodeposição de hexacianoferratos em um amplo espectro de potencial, para que a composição, morfologia e estrutura destes filmes pudesse ser mapeada.

3.2 INTERCALAÇÃO IÔNICA EM FILMES FINOS

Para a intercalação de íons nos filmes de PB foram selecionados elementos que possuíam um único elétron no nível de energia mais externo (subníveis) e que possuíam tendência a perder este elétron, formando um íon monopositivo M^+ ou um composto iônico com carga⁺¹. Por esta razão foram selecionados os elementos *K*, *Na*, *Li* (todos da família 1A – metais alcalinos) além dos compostos H_2SO_4 e NH_4^+ . Para a intercalação dos íons os filmes de PB foram imersos em solução eletrolítica contendo o elemento intercalante, e foi aplicado o método galvanostático. Neste método, a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo permanece constante, sendo fixada em 5 μA para esta pesquisa, e o potencial varia à medida em que o íon é intercalado no interior do filme.

Também foram realizados estudos de intercalação de K^+ em filmes de PB utilizando voltametria cíclica. Neste estudo foram realizadas intercalações com diferentes velocidades de varredura, tipicamente em 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s e 100 mV/s, e com diferentes concentrações do eletrólito, com o objetivo de quantificar a influência da velocidade de varredura no processo de difusão na estrutura do PB.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

3.3.1 Perfilometria

Para confirmar os resultados de espessura observados nas análises das seções transversais das amostras por MEV, foi utilizado um perfilômetro do fabricante Bruker, modelo DeltakXT Stylus, localizado no LFFS.

3.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica em que a massa de uma amostra é medida em função da temperatura e/ou tempo é exposta a um aumento controlado de temperatura, sob uma atmosfera também controlada [82, 83]. A variação de massa ocorre devido a uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação). Para a análise de TGA desta pesquisa foi utilizado um analisador termogravimétrico Shimadzu modelo TGA-50, em operação na Central de Análises da UFSC. Foi utilizada a taxa de aquecimento de 5 °C/min e atmosfera de nitrogênio.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização morfológica dos filmes eletrodepositados foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo (MEV-FEG) da marca JEOL, em operação no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. O princípio de funcionamento do MEV baseia-se na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, por meio da aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30,0 kV [78]. A amostra é varrida por um feixe colimado de elétrons (elétrons primários) e com o auxílio dos sinais secundários originados a intensidade de um tubo de raios catódicos é modulada, permitindo a construção da imagem por meio do mapeamento das interações ocorridas entre os elétrons e a superfície da amostra.

3.3.4 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

Acoplado ao MEV-FEG do LCME há um detector de Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS), utilizado para a caracterização composicional dos filmes analisados. Quando um feixe de elétrons, com energia da ordem de dezenas de keV, incide sobre a superfície de uma amostra, diferentes fenômenos físicos ocorrem, inclusive a geração de raios-X. O raio-X é emitido por um átomo após um evento de espalhamento inelástico entre o elétron do feixe e o elétron atômico, provocando uma vacância eletrônica. Esta vacância é ocupada por outro elétron do átomo, gerando um fóton. Tendo em vista que o fóton gerado possui energia associada a uma transição eletrônica das camadas atômicas envolvidas, pode-se identificar os elementos constituintes e sua proporção na amostra. Desta forma foi possível associar a análise

composicional obtida com o EDS às observações morfológicas do MEV em diferentes pontos na superfície da amostra. Os resultados de composição apresentados na seção 4 representam a média aritmética de pelo menos 3 análises, obtidas em diferentes regiões da mesma amostra.

3.3.5 Espectrômetro de Massa por Íons Secundários (SIMS)

A espectrometria de massa por íons secundários é considerada uma espectrometria de massa de partículas ionizadas. Um feixe primário de O_2^+ (no caso do equipamento utilizado nesta pesquisa) com 10 keV de energia é direcionado para a amostra. Além da emissão de fótons e elétrons por meio das colisões atômicas, os íons possuem alta probabilidade de arrancar átomos da matéria. Os átomos arrancados, se estiverem ionizados, são analisados no espectrômetro, onde é possível identificar os componentes elementares (m/q) da superfície da amostra e assim criar um perfil dos elementos presentes na amostra em função da profundidade. Os resultados de SIMS utilizados nesta pesquisa foram obtidos utilizando um espectrômetro SIMS da Cameca, modelo SC-Ultra, localizado na Fondazione Bruno Kessler (Itália), sob a supervisão do pesquisador Mario Barozzi.

3.3.6 Espectroscopia Raman

O espectrômetro Raman utiliza uma fonte monocromática de luz que, ao incidir sobre a amostra, é espalhada nas formas elástica (mesmo comprimento de onda e, conseqüentemente, mesma energia) e inelástica (comprimento de onda diferente). A fração de luz espalhada de forma inelástica, que representa aproximadamente 1×10^{-7} , é chamada de espalhamento Raman (ou efeito Raman). A diferença de energia entre a radiação incidente e a radiação espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na região incidente da amostra estão vibrando. Esta frequência de vibração permite obter informações sobre as espécies químicas presentes na amostra e como elas interagem entre si, sobre os tipos de ligação dos átomos e sobre a geometria molecular. Para a caracterização desta pesquisa foi utilizado um espectrômetro micro-Raman Renishaw, modelo 2000, em operação no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, utilizando um comprimento de excitação de 514,5 nm, potência de 20 mW e resolução espectral de $0,33 \text{ cm}^{-1}$. Com o propósito de aumentar a

razão sinal-ruído, foram obtidos 10 espectros com tempo de duração de 10 s e a média aritmética calculada é apresentada.

No gráfico da **Figura 15** é apresentado o resultado de uma espectroscopia Raman para padrões de PB solúvel (PB_s) e insolúvel (PB_i), obtidos com uma potência de 1,21 mW. O PB apresenta picos em torno de 2150 cm^{-1} e 2090 cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais do grupo CN [80]. Um pico em torno de 2123 cm^{-1} pode ser observado para o PB solúvel devido à presença do potássio na estrutura cristalina, o que também ocorre para amostras de PW.

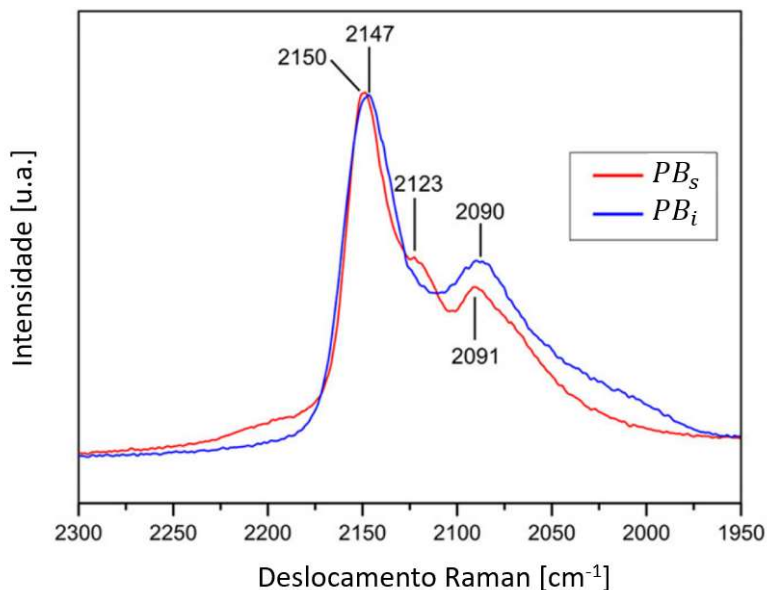


Figura 15 – Espectroscopia Raman de PB solúvel (PB_s) e PB insolúvel (PB_i), adaptado de [80].

3.3.7 Difração de raios-X

Certas propriedades dos materiais possuem relação com a direção cristalográfica destes, fazendo com que o controle da orientação preferencial seja de suma importância em processos de fabricação. Como exemplo pode-se mencionar o silício monocristalino como sendo o material utilizado em cerca de 60% das células fotovoltaicas atualmente. A direção cristalográfica do PB associada às características elétricas pode ser fator determinante para sua adoção em dispositivos de armazenamento

de energia, sendo fundamental a caracterização utilizando difração de raios-X (XRD). O princípio de funcionamento do difratômetro de raios-X baseia-se na aceleração de elétrons por uma diferença de potencial de 0,1 keV até 1 MeV contra um alvo metálico. Ao atingir o alvo os elétrons acelerados arrancam elétrons da camada interna do átomo metálico, deixando-o ionizado. Como um átomo ionizado tende a voltar ao estado de mínima energia, o elétron da camada mais externa ocupará esta posição mais interna, efeito que é acompanhado pela emissão de uma radiação característica denominada de raio-X [79]. O difratograma gerado pelo difratômetro permitiu identificar os picos de intensidade referentes aos ângulos de incidência em que a Lei de Bragg é satisfeita, sendo possível determinar a distância entre os planos cristalográficos e, por consequência, o parâmetro de rede (d). Para os filmes de PB e PW foi possível determinar os planos com orientação preferencial de crescimento em função do potencial e da espessura.

No gráfico da Figura 16 é apresentado um padrão de difração de raios-X para o padrão de pó do PB com os picos esperados para cristais distribuídos aleatoriamente na amostra. É possível observar no padrão que o pico referente ao plano (200) possui a maior intensidade, indicando uma orientação preferencial de crescimento neste plano, o que sugere uma morfologia cúbica.

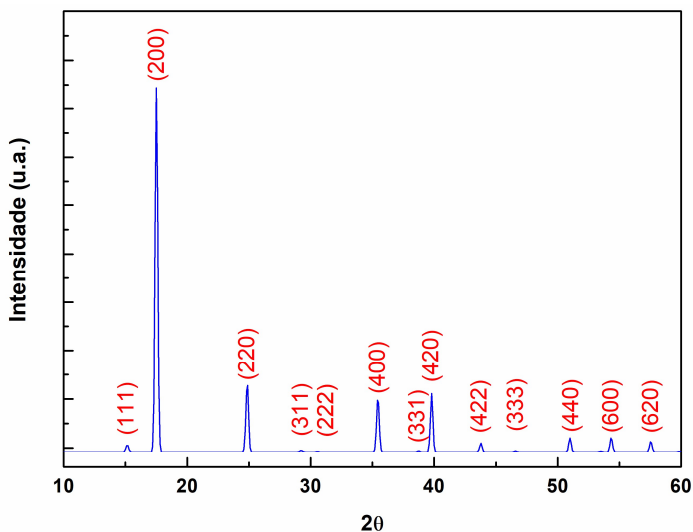


Figura 16 – Padrão de difração de raios-X do PB (Fonte: ICSD).

As análises de raios-X foram obtidas utilizando-se um difratômetro Xpert PRO MPD da PANalytical, localizado no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X da UFSC, operando com comprimento de onda de 1,54 nm, e um difratômetro Huber modelo 92784 localizado no LNLS, operando com energia de 7 keV e comprimento de onda de 1,77 nm.

3.3.8 Microbalança de cristal de quartzo

A balança de cristal de quartzo utiliza como princípio a variação da frequência de oscilação de um sensor piezoelétrico em função da variação de massa da espécie eletrodepositada na superfície do sensor (cristal) [81]. É utilizado o mesmo processo de eletrodeposição representado pela Figura 8 porém com a substituição do eletrodo de trabalho pelo cristal de quartzo da microbalança, cujo controlador monitora e registra os resultados de frequência e de massa depositada simultaneamente ao registro e controle do potencial e corrente pelo potenciostato. O cristal geralmente é recoberto com um metal (ouro, no caso dos cristais utilizados nesta pesquisa), e o cálculo da deposição é realizado conforme a equação:

$$\Delta f = -C_s \frac{\Delta m}{A}, \quad (15)$$

onde Δf é a variação de frequência, C_s é o coeficiente de sensibilidade do sensor para uma frequência específica de vibração, Δm é a variação de massa e A é a área conhecida do eletrodo em contato com o eletrólito durante a eletrodeposição. Nesta pesquisa foi utilizada uma balança de cristal de quartzo da Stanford Research Systems modelo QCM200 com cristal modelo QCM25 com frequência de oscilação de 5 MHz e coeficiente de sensibilidade de $56,6 \text{ Hz}/\mu\text{gcm}^2$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados a seguir são compostos pela proposição das reações químicas envolvidas no processo de eletrodeposição do PB e PW, eletrodeposição dos filmes finos, caracterização dos filmes eletrodepositados e procedimentos de intercalação de íons em filmes de PB e PW. Inicialmente são identificados os potenciais de deposição para ambos os filmes a partir de varreduras lentas de potencial com diferentes concentrações do eletrólito, tendo como conclusão a proposição de uma equação global de eletrodeposição para o PB e PW. Na eletrodeposição potenciostática são avaliados os transientes de corrente e caracterização dos filmes quanto à espessura. Na caracterização serão detalhadas a estrutura e morfologia dos filmes eletrodepositados e apresentadas conclusões acerca da dependência da estrutura e morfologia em função do potencial de eletrodeposição. No item de intercalação são apresentados resultados de carga e descarga de diferentes íons, em diferentes concentrações em filmes de PB e PW, além das caracterizações e conclusões preliminares acerca destas intercalações.

4.1 REAÇÕES QUÍMICAS

Para identificar o potencial de deposição dos filmes a serem eletrodepositados foram realizadas varreduras cíclicas de potencial no intervalo de +0,70 V a -0,25 V. Na Figura 17 é apresentada uma voltametria cíclica típica de corrente versus potencial para o PB, obtida para diferentes velocidades de varredura e 50 ciclos, utilizando a concentração padrão do eletrólito. Ao analisar os voltamogramas para as 3 velocidades de varredura, evidencia-se que as correntes referentes aos picos de redução e oxidação aumentam em função da velocidade de varredura. Este comportamento observado é consequência da equação (11) que, para processos eletroquimicamente reversíveis de transferência de elétrons, descreve como a corrente de pico aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial. Além disso, como a taxa de varredura determina o quão rápido o potencial é varrido, sob taxas de varredura maiores o gradiente de concentração será maior, e o fluxo de espécies em direção à superfície do eletrodo será maior, implicando em uma corrente de pico maior [44, 84, 85].

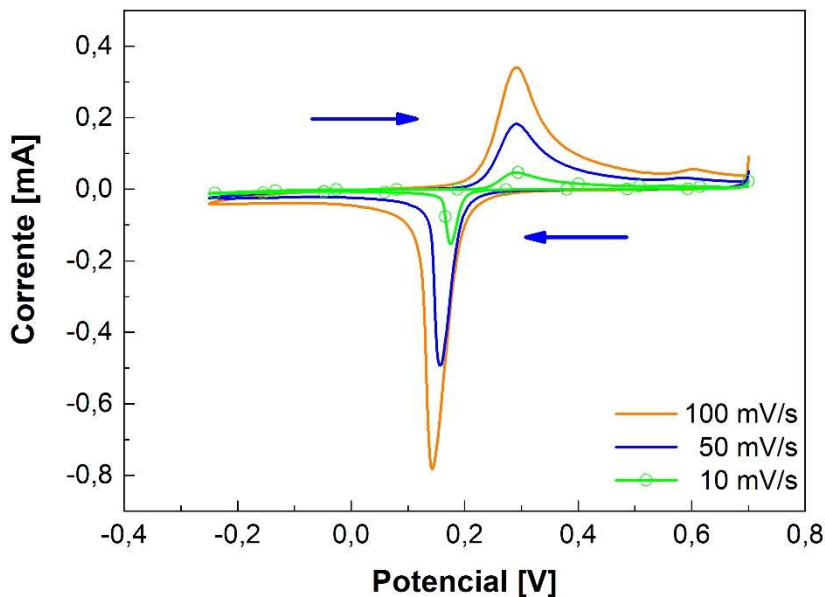


Figura 17 – Voltamograma cíclico de PB utilizando eletrólito padrão e sob diferentes velocidades de varredura.

O pico em torno de +0,18 V está associado à reação reversível de redução do PB para a conversão em PW, quando ocorre a mudança do estado de oxidação do Fe^{3+} para Fe^{2+} e, provavelmente, a intercalação do íon de K^+ na estrutura. No sentido inverso, em torno de +0,30 V, a valência do ferro é novamente alterada para a conversão do PW em PB, momento em que, acredita-se, ocorra a desintercalação do íon de K^+ .

Para demonstrar que os picos estão associados às reações de intercalação e desintercalação de potássio na estrutura, foram realizados estudos envolvendo varreduras lineares potencial (VLP) utilizando diferentes concentrações de eletrólito, para então identificar as reações eletroquímicas de formação do PB e PW. Na Figura 18 é apresentada uma sequência de VLPs com velocidade de varredura de 5,0 mV/s com diferentes concentrações dos compostos. Em (a) o estudo foi realizado com diferentes concentrações de $FeCl_3$. Em (b) foram utilizadas diferentes concentrações de $K_3Fe(CN)_6$. Em (c) a concentração de $K_3Fe(CN)_6$ foi fixada em 0,25 mM, variando-se as concentrações de $FeCl_3$. Em (d) a concentração de $FeCl_3$ foi mantida fixa em 0,25 mM, variando-se a concentração de $K_3Fe(CN)_6$. Nos gráficos (a) e (b) é possível identificar que o início da redução do ferro e do ferricianeto

ocorre em torno de +0,55 V e +0,30 V, respectivamente. A corrente de redução apresenta dependência direta com a concentração, conforme esperado. Para os eletrólitos com concentração de 0,25 mM de $K_3Fe(CN)_6$ e de $FeCl_3$ variando de 0 a 0,75 mM (c) é evidente que ambas as reações de redução ocorrem com o módulo da corrente limite aumentando em função da concentração de $FeCl_3$. Para a solução contendo 0,25 mM de $FeCl_3$ e com a concentração de $K_3Fe(CN)_6$ variando de 0 a 0,75 mM (d) a corrente limite para a redução do íon de Fe não depende da concentração do ferricianeto e a corrente limite para a redução do ferricianeto aumenta com a concentração deste composto no eletrólito. Os potenciais de redução medidos apresentados neste gráfico estão em acordo com o que tem sido observado na literatura [76, 77, 86].

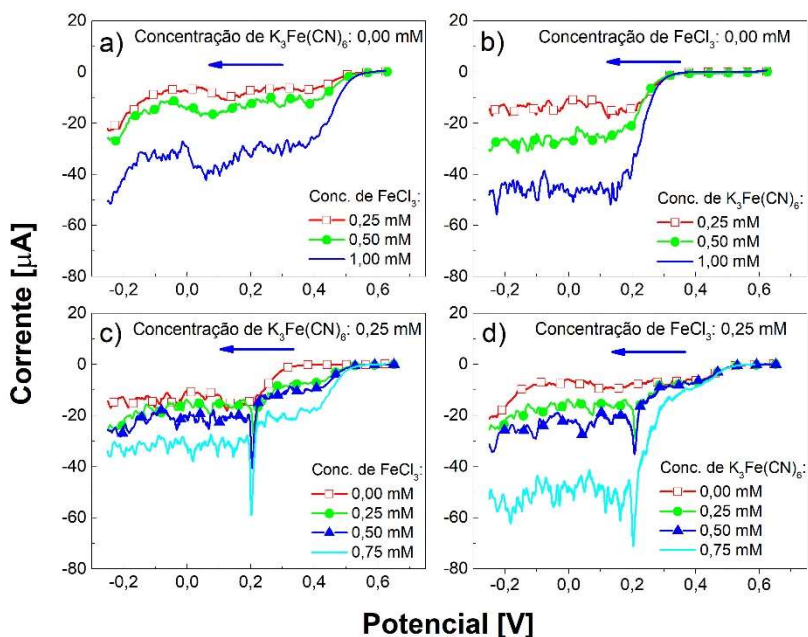
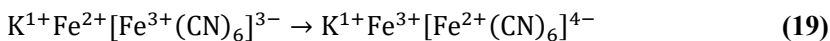
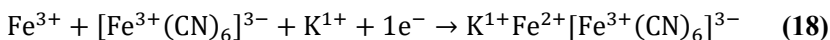
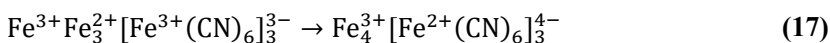
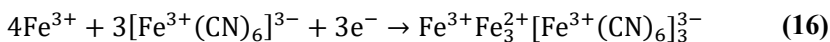


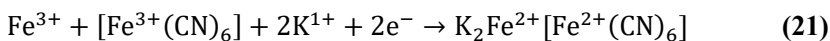
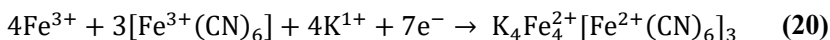
Figura 18 – Curvas de voltametria cíclica para eletrólitos com diferentes concentrações, obtidas com velocidade de varredura de 5,0 mV/s. As concentrações de $FeCl_3$ (a) e $K_3Fe(CN)_6$ (b) variam de 0,25 a 1,00 mM. Em (c) a concentração de $K_3Fe(CN)_6$ é constante a 0,25 mM e a concentração de $FeCl_3$ varia de 0 a 0,75 mM. Em (d) a concentração de $FeCl_3$ é constante a 0,25 mM e a concentração de $K_3Fe(CN)_6$ varia de 0 a 0,75 mM.

Ao analisar os voltamogramas apresentados na Figura 18, concluímos que o potencial de redução para a reação $Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ é de +0,55 V e o potencial de redução para a reação $[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$ é de +0,30 V. Supondo que a formação do PB ocorra simultaneamente às reações de redução, propomos as seguintes reações para explicar o crescimento eletroquímico das fases solúvel e insolúvel do PB, válidas para o intervalo de potencial de +0,30 a +0,55 V:

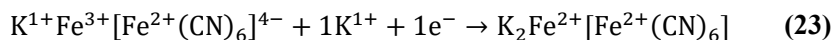
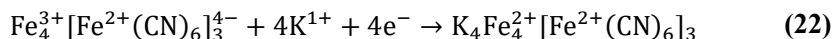


As equações (16) e (17) propostas aqui descrevem as reações de formação do PB insolúvel enquanto as equações (18) e (19) são propostas para descrever a formação do PB solúvel, uma vez que no PB solúvel há a presença de potássio. São consideradas duas reações de redução para descrever a formação do PB: Em um primeiro momento ocorre uma reação eletroquímica em que há a redução dos íons de Fe^{3+} , equações (16) e (18); Em um segundo momento ocorre a reação química, quando os compostos $Fe^{3+}Fe_3^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]_3^{3-}$ e $K^+Fe^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$ no estado excitado decaem para $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3^{4-}$ e $K^+Fe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$, respectivamente, com um elétron transferido do *Fe* ligado ao *C* para o *Fe* ligado ao *N* [14], equações (17) e (19). A proposição das equações de reação acima considerou que neste intervalo de potencial (+0,30V a +0,55 V) ocorre somente a redução do Fe^{3+} , conforme observado nos gráficos da Figura 18.

Para potenciais abaixo de +0,30 V ocorre a redução de ambas as espécies iônicas, ferro e ferricianeto, com a formação dos compostos chamados de PW insolúvel e solúvel, descritos pelas equações (20) e (21), respectivamente:



Uma vez que as reações de formação do PB e PW, solúvel e insolúvel, já foram descritas pelas equações acima nos potenciais informados, o pico apresentado no potencial +0,20 V observado em (c) e (d) seria explicado devido à transformação das fases do PB formadas nas varreduras anteriores em fases de PW com a intercalação do K^+ na estrutura, resultando nas seguintes reações:



As equações (22) e (23), amplamente difundidas na literatura, descrevem o processo de intercalação do potássio na estrutura do PB insolúvel e solúvel, respectivamente. A partir dos resultados das varreduras lentas cíclicas de potencial foram propostas equações para descrever os processos de formação do PB e PW, nas fases solúvel e insolúvel, além das equações que descrevem o processo de intercalação de K^+ que ocorre quando eletrodos são carregados e descarregados [16], e durante o crescimento potenciodinâmico do PB [23].

4.2 ELETRODEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA

Os filmes de PB e PW foram crescidos por eletrodeposição potencioestática em substratos de Au/Si. Foi realizado um estudo sistemático das fases do PB no intervalo de -0,20 a +0,50 V, com deposições potencioestáticas em diversos potenciais⁴, utilizando a concentração padrão do eletrólito. Na Figura 19 é apresentado um gráfico dos transientes de corrente para filmes depositados com diferentes cargas, e conseqüentemente espessuras, para o mesmo potencial de +0,30 V e com diferentes potenciais. A corrente mostrada nos gráficos corresponde à corrente elétrica entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo. Para todas as amostras a deposição foi interrompida no momento em que a carga elétrica depositada atingiu o valor desejado, sendo de 50 mC para as amostras em (a) e diferentes cargas entre 10 e 50 mC para as amostras em (b). Em (a), os transientes de corrente para os potenciais de interesse na faixa de -0,10 V e +0,40 V indicam que o processo de eletrodeposição

⁴ Para todos os filmes crescidos por eletrodeposição potencioestática, o valor de potencial mencionado refere-se à diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência de calomelano saturado.

para o PW (potenciais mais negativos) é muito mais rápido (aproximadamente 1/3) do tempo de deposição necessário para depositar o mesmo valor de carga em filmes de PB (potenciais mais positivos), visto que as reações de formação do PW são distintas das reações do PB. Por outro lado, o valor médio dos transientes de corrente para os potenciais de +0,00 e -0,10 V, visualizados em (a), são maiores do que para o potencial de +0,10 V. Isto pode ser explicado pelo fato de que, neste intervalo, outras reações estejam ocorrendo simultaneamente durante a formação do PW, possivelmente pela formação de outras fases de PW além da fase cúbica. Em (b) percebe-se que, quanto maior o valor de carga eletrodepositada maior será o tempo consumido para que a eletrodeposição seja concluída. As variações dos valores de corrente para o mesmo potencial foram menores do que uma ordem de grandeza. Oscilações desta natureza ocorrem possivelmente por mau contato dos condutores dos eletrodos, e foram observados em diversas ocasiões nas cerca de 700 amostras produzidas nesta pesquisa.

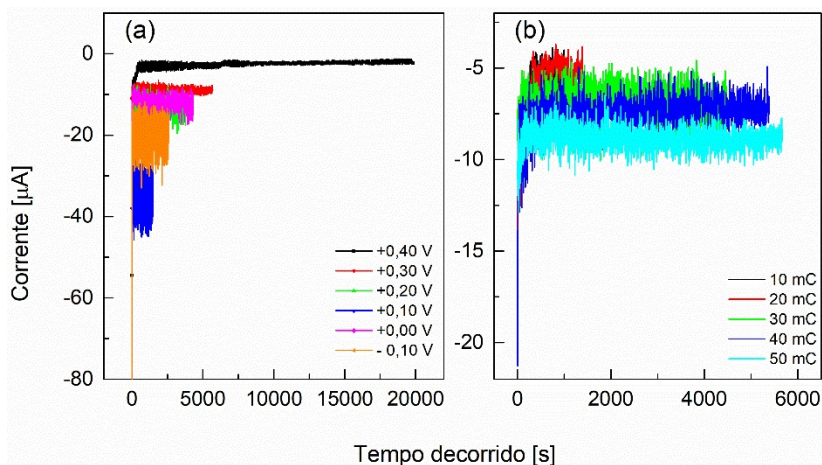


Figura 19 – Em (a) os transientes de corrente elétrica para diferentes potenciais de deposição. (b) Transientes de corrente elétrica para diferentes cargas para o potencial de deposição de +0,30 V.

Na Figura 20 são apresentados dados referentes aos transientes de corrente na região de saturação, representando a média de pelo menos 3 resultados para cada potencial, para deposições potenciostáticas e as espessuras dos filmes eletrodepositados no intervalo de potencial de -0,20 a +0,50 V. As deposições foram interrompidas quando a carga

eletrodepositada atingiu +50 mC. Os filmes associados ao crescimento do PB, para potenciais maiores do que +0,20 V, tendem a apresentar um valor menor de corrente. Para potenciais menores do que +0,20 V, ocorre o crescimento do PW. Quanto à espessura, filmes crescidos no intervalo de potencial de +0,22 a +0,30 V possuem o dobro da espessura dos filmes crescidos no intervalo de -0,05 a +0,20 V. Considerando que a carga eletrodepositada é a mesma, a diferença na espessura pode ser explicada pelo fato de que para a formação do PB somente um elétron é necessário para reduzir os íons de Fe^{3+} enquanto para a formação do PW são necessários 2 elétrons para que seja possível reduzir o Fe^{3+} e o composto $[Fe(CN)_6]^{3+}$.

É possível verificar que para potenciais dentro da região de deposição do PB, maiores do que +0,25 V, há uma relação direta entre a espessura dos filmes e o valor da corrente: Quanto menor a corrente, menor a espessura. Já na região do potencial de deposição do PW a relação se inverte: Quanto menor a corrente, maior a espessura. Esta inversão na relação de dependência entre espessura e corrente para o PW, associada ao fato de que para potenciais mais negativos de deposição a espessura aumenta para um valor aproximadamente constante de corrente pode ser um indicativo: O de que para potenciais mais negativos o filme de PW possa ter características distintas daquelas presentes nos potenciais típicos de deposição do PW, o que será melhor detalhado nos próximos capítulos desta tese.

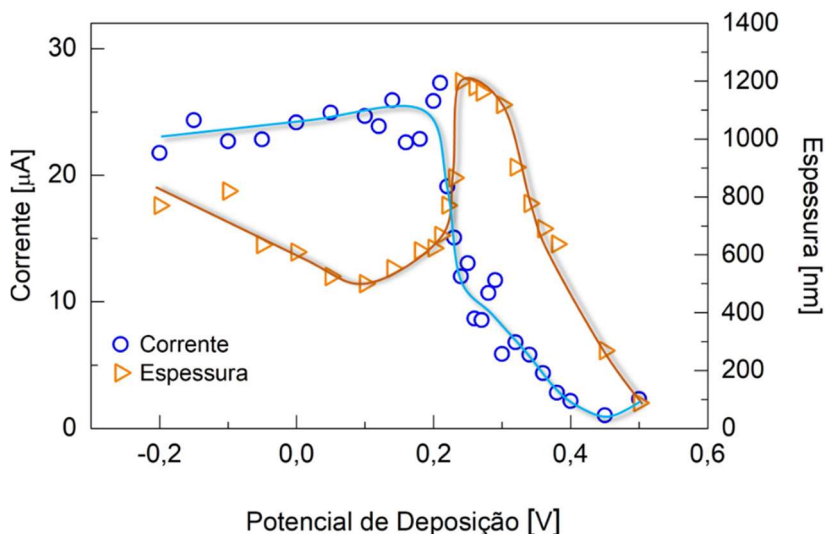


Figura 20 – Corrente e espessura dos filmes em função do potencial de deposição.

A partir da análise da seção transversal das amostras por microscopia eletrônica de varredura e da medição de espessura por perfilometria foi construído o gráfico da Figura 21 contendo valores de espessura para três filmes diferentes eletrodepositados, além de imagens fotográficas de 6 filmes. Conforme esperado, o filme eletrodepositado em +0,30 V possui coloração azulada característica do PB. O filme de PW produzido em +0,10 V possui uma cor próxima do branco, embora a imagem – devido à iluminação – passe a ideia de que o filme é amarelado. Já a amostra produzida em -0,10 V possui uma coloração diferente das amostras anteriores, próxima do ciano. Esta coloração diferenciada para a amostra de -0,10 V é a primeira evidência, que se somará às demais nos resultados a serem apresentados a seguir, de que o filme eletrodepositado neste potencial possui características únicas quando comparado com as amostras típicas eletrodepositadas de PB e PW.

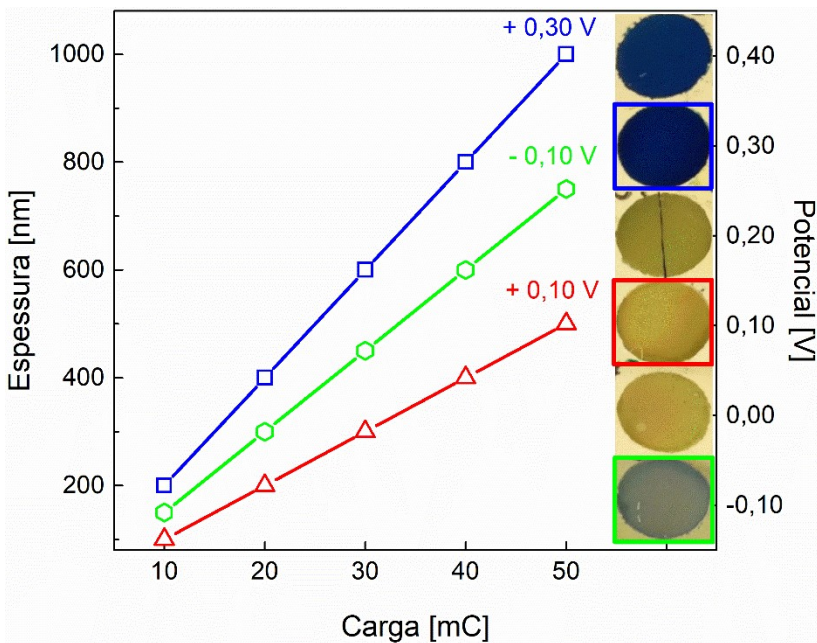


Figura 21 – Espessura dos filmes em função da carga depositada para três potenciais diferentes: +0,30, +0,10 e -0,10 V e para cinco valores de carga: 10, 20, 30, 40 e 50 mC. No lado direito do gráfico foram inseridas fotografias dos

filmes produzidos em 6 potenciais diferentes de eletrodeposição: +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V, de cima para baixo, com carga eletrodepositada de 50 mC.

A partir dos dados apresentados, verifica-se um crescimento linear da espessura em função da carga eletrodepositada para todos os 3 tipos de filmes analisados. Para os filmes eletrodepositados com carga de 50 mC, as espessuras dos filmes de +0,30, +0,10 e -0,10 V são, respectivamente, 1000, 500 e 750 nm. Estes resultados permitem concluir que os filmes eletrodepositados no potencial de crescimento do PB (+0,30 V) possuem o dobro da espessura dos filmes eletrodepositados no potencial do PW (+0,10 V), independentemente da espessura. E os filmes eletrodepositados em -0,10 V possuem espessuras intermediárias, independentemente da carga, quando comparados com as espessuras dos filmes de PB e PW. Estes resultados reforçam o que já foi discutido nesta tese de que para que ocorra a reação de formação do PB faz-se necessário 1 elétron enquanto que para a formação do PW são necessários 2 elétrons.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Foi realizada uma análise termogravimétrica (TGA) para amostra eletrodepositada de PB (potencial de +0,30 V) para quantificar o percentual de água presente na estrutura do PB. No gráfico da Figura 22 é apresentado o resultado da análise termogravimétrica para uma massa de aproximadamente 2,0 mg de filme eletrodepositado de PB. Para a obtenção desta massa de filme, foram eletrodepositadas 5 amostras com carga de 200 mC. Em seguida os filmes foram removidos do substrato com uma lâmina metálica e inseridos no cadinho do analisador de TGA.

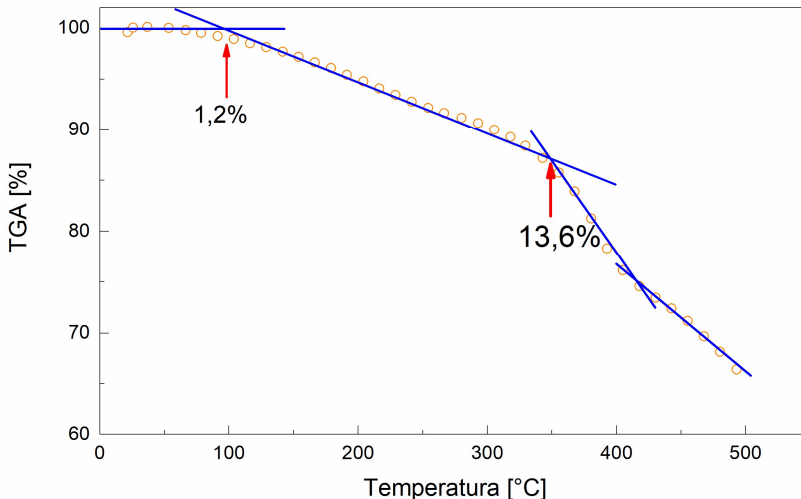


Figura 22 – Análise de TGA em amostra de PB. Os dados apresentados indicam a perda de massa da amostra em função da temperatura do forno.

É possível identificar uma perda de aproximadamente 1,2 % de massa quando a temperatura de 100 °C é atingida. Esta perda ocorre devido à evaporação de moléculas de água adsorvidas na superfície do filme. Entre a temperatura de 100 °C e 350 °C ocorre uma perda de aproximadamente 12,4 % (13,6-1,2) de massa que, segundo Yang [36], ocorre devido à remoção das moléculas de água zeolítica – moléculas localizadas nos interstícios das células de PB. A perda de massa ocorrida acima de 350 °C é devido à decomposição do próprio PB e não pode mais ser atribuída à contribuição de moléculas de água. Contudo, há ainda a presença de água coordenada, que ocupa vacâncias de *Fe*, *C* e/ou *N*, e que não é removida/detectada com o procedimento de TGA, sendo impossível a quantificação por este método.

Considerando uma célula unitária de PB insolúvel que contém 7 átomos de *Fe*, 18 de *C* e 18 de *N* (peso atômico de 859 *g/mol*), o percentual de 12,4 % moléculas de água zeolítica equivaleria a aproximadamente 106 *g/mol* de água por célula unitária de PB. Como a molécula de água possui 18 *g/mol*, isto equivale a aproximadamente 6 moléculas de água nos interstícios de cada célula unitária do PB. Este resultado indica que, em um processo de carga/descarga de uma bateria de PB, seria possível realizar a intercalação de no máximo 2 átomos de *K*, uma vez que as outras 6 posições de interstício já estariam ocupadas por moléculas de água.

4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

É importante relatar ampla incidência na literatura de pesquisas envolvendo a eletrodeposição potenciostática de PB, mas obtendo o filme em sua fase insolúvel [75, 87-90]. Isto ocorre devido à ausência ou utilização em concentração muito menor (duas ordens de grandeza) de *KCl* no eletrólito. Esta característica tem como consequência direta a quase ausência de *K* na composição do filme eletrodepositado de PB, fazendo-se necessária uma etapa complementar de VLPs em solução de *KCl* com alta concentração para a obtenção da fase solúvel do PB.

Com o intuito de comprovar esta baixa concentração do teor de *K* nos filmes de PB foram realizadas eletrodeposições potenciostáticas utilizando como referência os parâmetros utilizados por Lundgren [75] e os dados comparados com os resultados de EDS dos filmes crescidos utilizando o eletrólito padrão. O eletrólito proposto por Lundgren, diferente do eletrólito padrão, foi composto de 2 mM de $FeCl_3$, 2 mM de $K_3Fe(CN)_6$, 10 mM de *KCl* e 10 mM de *HCl*. No gráfico da Figura 23 são apresentados comparativamente os resultados de concentração de *K* e *Fe* obtidos por EDS em filmes eletrodepositados utilizando o eletrólito descrito por Lundgren e os resultados obtidos com a concentração padrão do eletrólito já mencionada no item 3.1.2 desta tese. Ao analisar os resultados de composição para as amostras eletrodepositadas com o eletrólito padrão (a) é possível identificar três regimes distintos, de -0,20 a +0,22 V com aproximadamente 47 at.% de *K* correspondente ao PW_3 , de +0,22 a +0,36 V, com 27 at.% de *K* correspondente ao PB_s , e de +0,36 a +0,50 V com aproximadamente 17 at.% de *K* correspondente à formação do PB_i . Conforme observado à partir das análises de VLP, em torno de +0,30 V inicia-se a redução do ferricianeto, observado a partir do aumento do percentual de *K* à medida em que o potencial avança para valores mais negativos. Uma transição ocorre em +0,22 V, próximo ao potencial de intercalação observado na Figura 18.

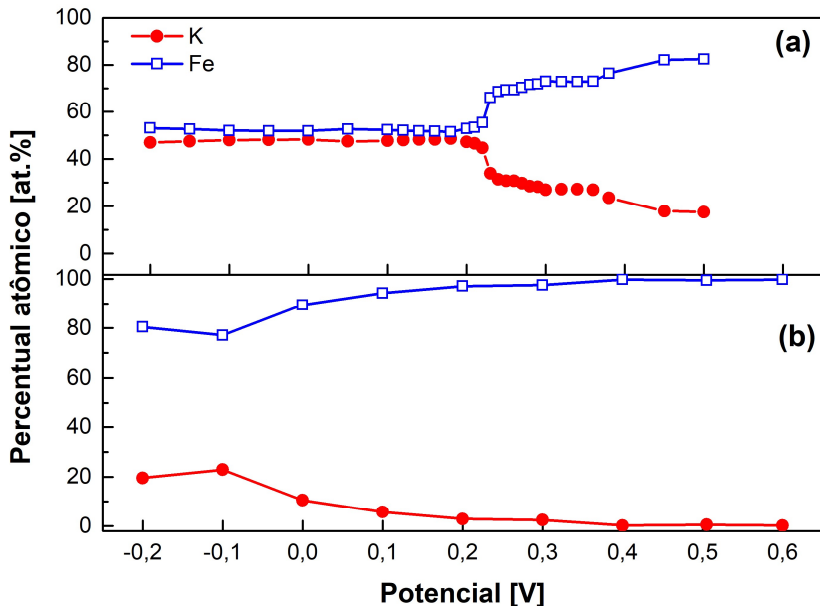


Figura 23 – Gráfico da concentração de *K* e *Fe* [at.-%] obtida por análise de EDS para filmes crescidos em função do potencial aplicado. Em (a) são apresentados os resultados dos filmes crescidos com o eletrólito padrão. Em (b) são apresentados os resultados obtidos com os filmes obtidos a partir do eletrólito proposto por Lundgren.

É possível verificar que os filmes eletrodepositados utilizando a concentração proposta por Lundgren (b) possuem um percentual de *K* próximo de zero para praticamente todas as amostras no intervalo de +0,10 a +0,60 V, tendo um leve acréscimo no percentual no intervalo de -0,20 a +0,00 V. No intervalo de -0,20 a -0,10 V, o percentual de *Fe* permanece constante, próximo de 80%. Para potenciais mais positivos de deposição, observa-se que o percentual de *Fe* aumenta até atingir um valor de 100% em torno do potencial de +0,40 V. À medida em que o potencial aumenta, partindo de -0,20 V há um aumento na concentração de *Fe*, que se acentua a partir de +0,10 V.

Na Figura 24 são apresentados os perfis de profundidade SIMS para filmes eletrodepositados de PB no potencial de +0,30 V com espessura de 1000 nm (a) e de PW no potencial de +0,00 V e espessura de 500 nm (b). A técnica SIMS é de extrema importância por revelar o perfil de composição dos elementos em função da profundidade da amostra com alta resolução lateral. Embora os perfis dos elementos não

estejam calibrados, é possível identificar variações de composição de caráter qualitativo ao longo da espessura da amostra.

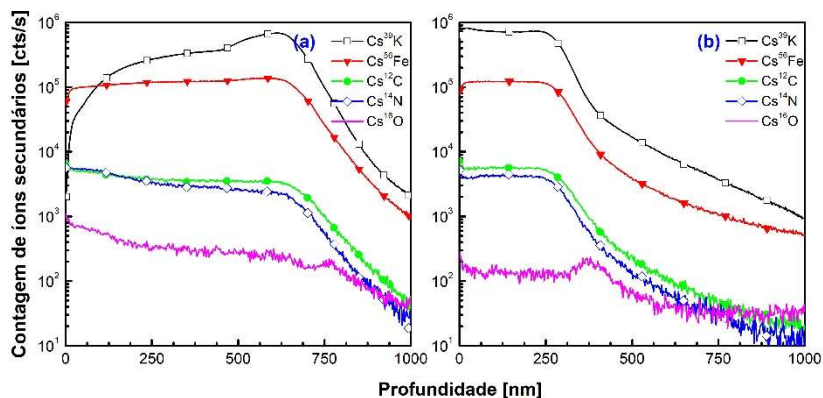


Figura 24 – Perfil de profundidade obtido por SIMS para os filmes de PB (a) e PW (b) crescidos nos potenciais de +0,30 e +0,00 V, respectivamente, e carga eletrodepositada de 30 mC.

Para o filme de PB verifica-se uma depleção de *K* na superfície e uma protuberância na interface com o substrato, enquanto a concentração de *Fe* permanece constante ao longo da camada. Já o *C* e o *N* possuem um valor maior próximo da superfície e decrescem à medida que o filme se aproxima da interface com o substrato. Para o filme de PW os perfis de *Fe*, *K*, *C* e *N* são uniformes ao longo da profundidade. A presença de *O* mais uma vez é observada ao longo de ambos os filmes de PB e PW, confirmando o que propomos, que a presença de *O* está relacionada ao nível de hidratação do composto [20].

4.4.1 Discussão dos resultados e conclusões parciais

A análise composicional por EDS revelou a presença de *K* em todos os filmes depositados, independente do potencial de deposição. Todos os filmes são homogêneos, não havendo mudança de composição em função da espessura, além de terem uma aparência compacta. A informação preliminar de que o *K* está presente em todos os filmes poderia levar a uma conclusão de que todos os filmes produzidos possuem somente a fase solúvel de PB ou PW. Contudo, o que será proposto a seguir é que a fase insolúvel também está presente nos filmes, variando

em função do potencial e , principalmente, coexistindo com a fase solúvel no mesmo filme.

Ao analisar as equações (17), (19), (20) e (21), verifica-se que os valores teóricos da razão $[K]/[Fe]$ são 0,5 para o PB_s , 0,0 para o PB_i , 1,0 para o PW_s e 0,57 para o PW_i . Para analisar e compreender os valores experimentais da razão $[K]/[Fe]$ apresentados na Figura 23 foi construído o gráfico da Figura 25. É possível verificar que no intervalo de potencial de deposição do PW, de -0,20 a +0,20 V, a razão $[K]/[Fe]$ permanece aproximadamente constante e próxima de 1,0. No intervalo de deposição do PB, entre os potenciais de +0,20 e +0,36 V, a razão cai para um valor médio de 0,45, próximo do valor teórico. E para potenciais acima de +0,36 V a razão decresce em razão da diminuição da fase solúvel do PB. Os valores encontrados experimentalmente são próximos dos valores teóricos obtidos para PW_s , PB_s e PB_i nos três regimes mencionados anteriormente. A partir dos dados experimentais obtidos da razão $[K]/[Fe]$, propomos que não há um valor discreto de potencial a partir do qual há a mudança de uma fase solúvel para insolúvel, mas que há uma combinação das fases solúvel e insolúvel presente nos filmes e que a parcela de cada fase é determinada pelo potencial de deposição.

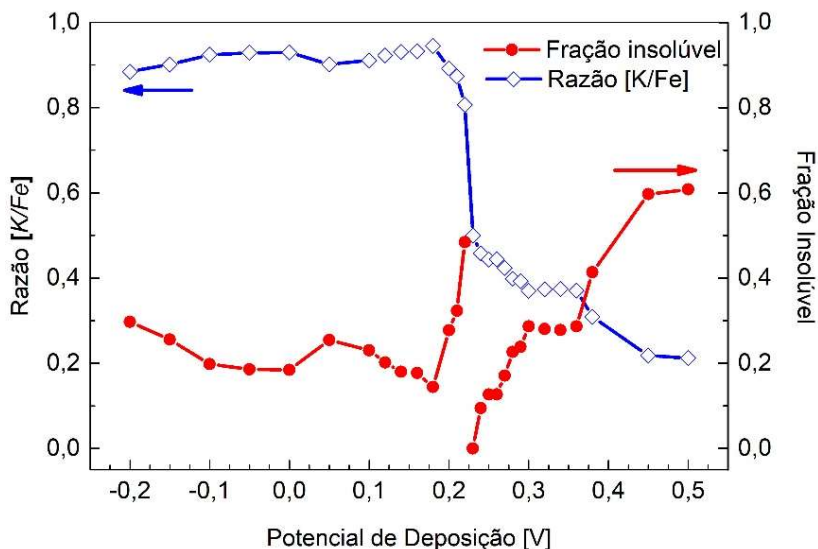


Figura 25 – Razão de $[K]/[Fe]$ e o parâmetro x em função dos potenciais de deposição.

Propomos então a construção de equações gerais para a determinação do PB e PW em função de um parâmetro x , o qual representa a fração das fases solúvel ($x = 0$) e insolúvel ($x = 1$) presentes nos compostos. As equações para a determinação do PB e PW são, respectivamente,

$$K_{1-x}Fe[Fe(CN)_6]_{1-0,25x} \quad (24)$$

$$K_{2-x}Fe[Fe(CN)_6]_{1-0,25x} \quad (25)$$

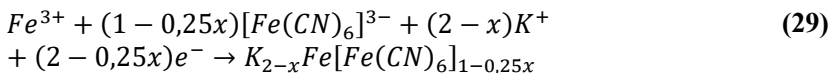
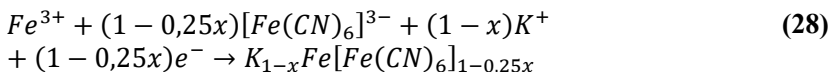
É possível verificar que para um parâmetro x igual a 1 (100% insolúvel), a razão $[K]/[Fe]$ no PB_i será igual a 0,0 e no PW_i será igual a 0,5. Para um parâmetro x igual a 0 (100% solúvel) as razões serão iguais a 0,5 e 1,0 para PB_s e PW_s , respectivamente. Partindo das equações acima, propomos equações para a determinação do parâmetro x em função das razões $[K]/[Fe]$ determinadas experimentalmente no intervalo de potencial de -0,20 a +0,50 V. A relação entre os percentuais de K/Fe e o parâmetro x é dada pelas seguintes equações, válidas para o PB e PW, respectivamente,

$$\frac{[K]}{[Fe]} = \frac{1 - x}{2 - 0,25x} \quad (26)$$

$$\frac{[K]}{[Fe]} = \frac{2 - x}{2 - 0,25x} \quad (27)$$

A razão $\frac{[(CN)_6]}{[Fe]} = \frac{1-0,25x}{2-0,25x}$ é a mesma independente de o composto ser solúvel ou insolúvel. A partir das equações (26) e (27) propostas, pode-se calcular o parâmetro x em função da razão $[K]/[Fe]$, sendo estes valores apresentados no gráfico da Figura 25 pela linha contendo círculos fechados (-●-). O parâmetro x é zero próximo de +0,22 V, onde praticamente somente o PB_s é depositado. Para potenciais maiores do que +0,22 V o percentual de PB_i aumenta até atingir um valor constante de $x = 0,38$ a +0,30 V. A partir do potencial +0,38 V o parâmetro começa a aumentar novamente até +0,50 V, atingindo o valor de 0,60. Para potenciais no intervalo de +0,22 a +0,18 V, onde ocorre a formação do PW, o parâmetro x diminui bruscamente de 0,50 para 0,15, e para potenciais menores do que +0,18 V ele aumenta novamente até atingir o valor de 0,30 no potencial de -0,20 V.

A partir equações propostas para a determinação do PB e PW considerando as fases solúvel e insolúvel em função do parâmetro x (equações (24) e (25)), e das equações para a determinação do parâmetro x em função da razão $[K]/[Fe]$ (equações (26) e (27)), propomos equações globais para descrever as reações eletroquímicas para a deposição do PB e PW, respectivamente,



As equações propostas acima permitem determinar a composição dos compostos eletrodepositados de PB e PW a partir da obtenção do parâmetro x determinado experimentalmente. As equações globais (28) e (29) propostas são válidas para o intervalo de potencial de deposição de -0,20 a +0,50 V, permitindo inclusive determinar as fases solúvel e insolúvel de cada composto e o número de elétrons envolvidos no processo.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 26 é apresentado um conjunto de imagens obtidas por MEV-FEG de amostras depositadas potenciostaticamente nos potenciais de +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V, com carga eletrodepositada igual a 50 mC. É possível identificar na amostra com maior potencial (+0,40 V) a presença de grãos com orientação piramidal (~200 nm). O surgimento de fissuras pode ser observado, o que já foi identificado previamente na literatura para potenciais mais elevados de deposição [76]. No intervalo de potencial de +0,30 a -0,10 V é observada a presença predominante de grãos maiores, com orientação cúbica, alternando para orientação piramidal conforme o potencial de deposição diminui e retornando para cúbica para a amostra depositada no potencial de -0,10 V, em (f).

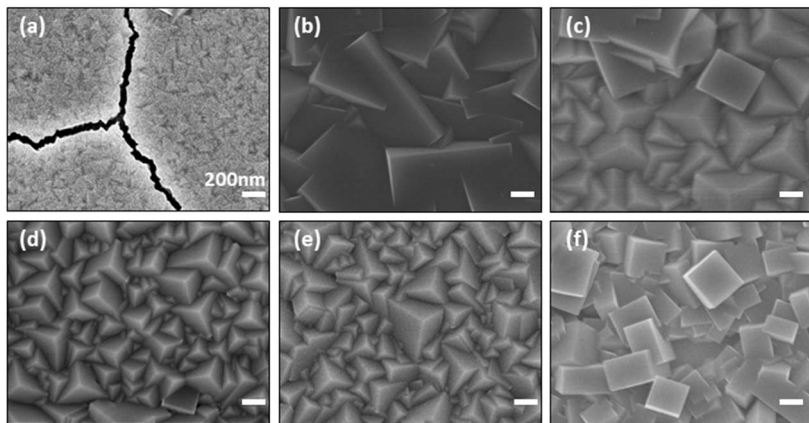


Figura 26 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados com carga de 50 mC nos potenciais +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V, de (a) a (f), respectivamente.

Na Figura 27 são apresentadas imagens de MEV-FEG para filmes eletrodepositados no potencial de +0,30 V com cargas de 10, 20, 30, 40 e 50 mC em imagem de topo (a) a (e), respectivamente, e seção transversal de uma amostra de 50 mC (f). O resultado mais evidente é o aumento do tamanho de grão em função do aumento da carga depositada (aumento da espessura), já demonstrado anteriormente por Alamini *et al.* [74], embora os autores tenham produzido filmes por VLP cíclica. Fica evidente que com o aumento do tempo de deposição, e conseqüentemente da carga depositada, há um aumento do tamanho médio dos grãos. Outra característica observada é que a morfologia é mantida desde a amostra de 10 mC até 50 mC, com a presença de cristais com orientação cúbica. Na seção transversal apresentada em (f) é possível observar que o filme possui pequenos grãos próximos à interface com o substrato de ouro, mas que evoluem para grãos grandes, à medida que se afastam desta interface, atingindo tamanhos de até 1000 nm.

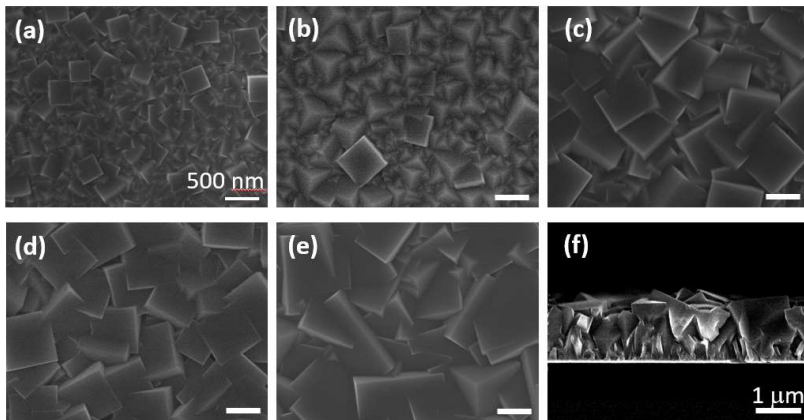


Figura 27 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados no potencial de +0,30 V. De (a) a (e) são apresentadas imagens de topo com cargas de 10, 20, 30, 40 e 50 mC, respectivamente, com magnificação de 30.000 vezes. Em (f) é apresentada imagem da seção transversal da amostra de 50 mC, com magnificação de 20.000 vezes.

O aumento do tamanho de grão em função da carga depositada (e consequentemente da espessura) também se repete para as amostras depositadas nos potenciais de +0,10 V e -0,10 V. Na Figura 28 são apresentadas imagens de topo obtidas por MEV-FEG de filmes de PW crescidos por eletrodeposição potencioestática para o potencial de +0,10 V e cargas de 10, 20, 30, 40 50 mC, imagens de (a) a (e), respectivamente, e seção transversal do filme com carga de 50 mC em (f). Diferente do que foi observado nas imagens da Figura 27, é possível verificar que desde os filmes com menor espessura (carga de 10 mC) a orientação cristalográfica preferencial dos grãos do PW é [111], evidenciada pela morfologia com orientação piramidal. Ao comparar as espessuras nas imagens de seção transversal para as amostras depositadas de PB (+0,30 V) e PW (+0,10 V) é possível verificar que a espessura da amostra de PB é aproximadamente o dobro da amostra de PW. Este resultado é confirmado pelas medidas de perfilometria apresentadas no item 4.2 desta tese, em que a amostra de PB com 50 mC de carga eletrodepositada possui aproximadamente 1000 nm enquanto a amostra de PW possui 500 nm.

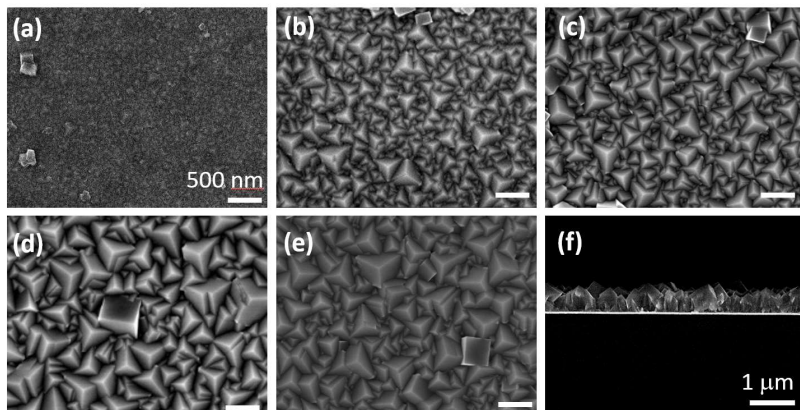


Figura 28 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados no potencial de +0,10 V. De (a) a (e) são apresentadas imagens de topo com cargas de 10, 20, 30, 40 e 50 mC, respectivamente, com magnificação de 30.000 vezes. Em (f) é apresentada imagem da seção transversal da amostra de 50 mC, com magnificação de 20.000 vezes.

Na Figura 29 são apresentadas imagens obtidas por MEV-FEG para filmes eletrodepositados no potencial de -0,10 V com cargas de 10, 20, 30, 40 e 50 mC em imagem de topo (a) a (e), respectivamente, e seção transversal de uma amostra de 50 mC (f). É possível identificar que para amostras menos espessas a morfologia possui nitidamente uma orientação piramidal, mas evolui para cúbica na medida em que a espessura aumenta. A amostra de 10 mC (a) possui grãos piramidais com tamanho aproximado de 100 nm enquanto a amostra de 50 mC (e) apresenta grãos com orientação cúbica com tamanho aproximado de 500 nm. Estes resultados indicam que para a amostra eletrodepositada em -0,10 V, além da dependência do tamanho do grão com a carga eletrodepositada (o tamanho do grão aumenta proporcionalmente com a carga), há também a dependência da morfologia com a espessura: Para espessuras menores o grão cresce na forma piramidal, seguindo a orientação preferencial do substrato de *Au*, enquanto para espessuras maiores o grão muda a orientação e evolui para orientação cúbica. É possível observar na imagem de seção transversal (f), além do crescimento colunar dos grãos, que a espessura da amostra possui um valor intermediário entre as espessuras das amostras de PB e PW, em torno de 750 nm, o que é confirmado pelas medições de perfilometria.

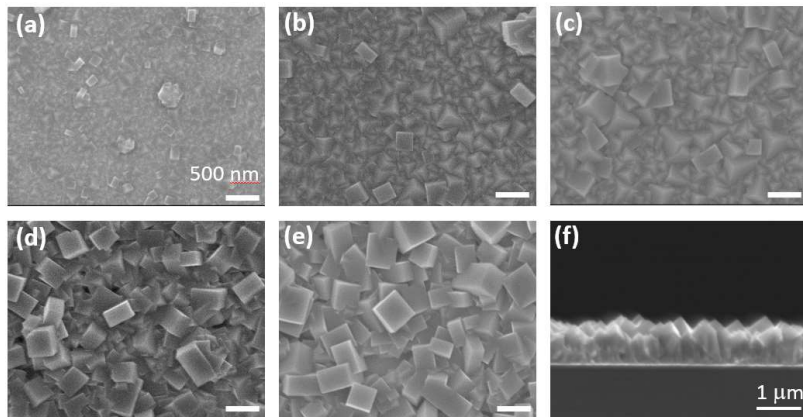


Figura 29 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados no potencial de -0,10 V. De (a) a (e) são apresentadas imagens de topo com cargas de 10, 20, 30, 40 e 50 mC, respectivamente, com magnificação de 30.000 vezes. Em (f) é apresentada imagem da seção transversal da amostra de 50 mC, com magnificação de 20.000 vezes.

Na Figura 30 são apresentadas imagens de topo obtidas por MEV-FEG de filmes eletrodepositados potenciostaticamente utilizando a concentração proposta por Lundgren mencionada no item 4.4 desta tese. Os potenciais de eletrodeposição foram +0,60, +0,50, +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00, -0,10 e -0,20 V, de (a) a (i), respectivamente, com carga eletrodepositada de 30 mC. Como é possível observar, os filmes produzidos nos potenciais +0,30 e +0,20 V apresentam uma morfologia porosa, com grãos mais definidos (faces planas) e tamanho de grão em torno de 200 nm. Já os filmes depositados nos demais potenciais apresentam morfologia compacta mas com grãos menos definidos e bem menores, variando de 20 a 50 nm. Em nenhum potencial foi identificada uma morfologia bem compacta e grãos grandes e definidos como aqueles observados nos filmes apresentados nas imagens da Figura 27, Figura 28 e Figura 29. A partir do que foi apresentado nestas 4 figuras, é possível concluir que os filmes eletrodepositados utilizando o eletrólito padrão mencionado no item 4.1 desta tese possui vantagens por já produzir um filme que contenha a fase solúvel sem a necessidade de realização de uma voltametria cíclica, além de apresentar grãos bem definidos e uniformes.

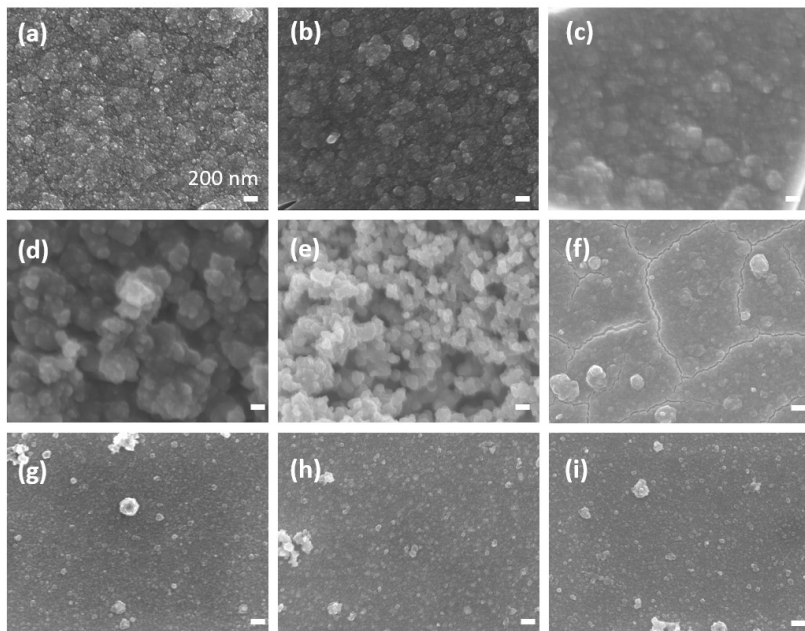


Figura 30 – Imagens obtidas por MEV-FEG de filmes finos eletrodepositados com carga de 30 mC nos potenciais de +0,60, +0,50, +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00, -0,10 e -0,20 V, de (a) a (i), respectivamente, com magnificação de 30.000 vezes. Foi utilizado eletrólito na concentração proposta por Lundgren [75].

4.5.1 Discussão dos resultados e conclusões parciais

As caracterizações por microscopia eletrônica de varredura revelaram a presença estruturas espessas, compactas e uniformes de PB e PW, independentemente do potencial utilizado para eletrodeposição, utilizando a concentração padrão do eletrólito. O processo de eletrodeposição potencioestática resulta em filmes com morfologias distintas em função do potencial escolhido, tendo grãos com orientação piramidal para filmes de PW (+0,10 V) e grãos com orientação cúbica para filmes de PB (+0,30 V). Os filmes eletrodepositados no potencial de -0,10 V apresentam grãos que iniciam apresentando morfologia com orientação piramidal e evoluem para cúbica em função do aumento da carga eletrodepositada da amostra. Acreditamos que diferença entre a morfologia dos grãos para os filmes de PB e PW é motivada pela taxa de crescimento dos filmes, uma vez que o tempo de deposição para os filmes de PW é aproximadamente a metade do tempo para os filmes de PB. A

mudança de morfologia observada para a amostra depositada em $-0,10$ V pode ser explicada por uma fase romboédrica que será melhor detalhada na discussão dos resultados de espectroscopia Raman e difração de raios-X.

4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura 31 são apresentados os resultados de estrutura obtidos por espectroscopia Raman para amostras depositadas nos potenciais $+0,40$, $+0,30$, $+0,20$, $+0,10$, $+0,00$ e $-0,10$ V. A carga de deposição foi de 50 mC.

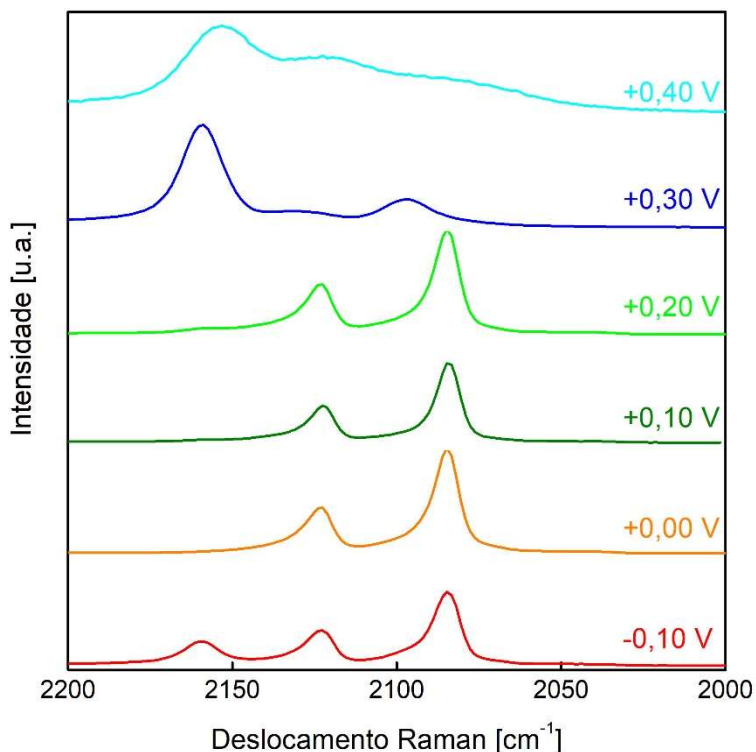


Figura 31 – Espectros Raman de filmes finos eletrodepositados com carga de 50 mC nos potenciais $+0,40$, $+0,30$, $+0,20$, $+0,10$, $+0,00$ e $-0,10$ V.

Os espectros Raman de hexacianoferratos apresentam modos vibracionais associados à ligação $CN(\nu(CN))$, entre 2200 e 2000 cm^{-1}

[80]. Os modos $\nu(CN)$ observados no espectro obtido para o filme crescido no potencial +0,40 V indicam três picos em torno das frequências 2160, 2120 e 2080 cm^{-1} . A largura destes picos indica estresse na estrutura cristalina do filme [91], como sugere as trincas observadas nas imagens obtidas por MEV-FEG (ver Figura 26). No espectro Raman obtido para a amostra eletrodepositada em +0,30 V os modos vibracionais estão mais definidos em torno de 2160, 2122 e 2090 cm^{-1} . Para as amostras eletrodepositadas em potenciais no intervalo entre +0,20 e -0,10 V, o pico observado em 2160 cm^{-1} é menos intenso e desaparece para a amostra crescida em +0,00 V. Uma vez que os picos em torno de 2120 e 2090 cm^{-1} estão associados aos modos vibracionais do grupo CN ligado ao Fe^{2+} e que o pico em 2160 cm^{-1} é relacionado aos íons de Fe^{3+} [92-94], pode-se relacionar o desaparecimento deste pico em 2160 cm^{-1} em potenciais mais negativos à redução dos íons de Fe^{3+} em Fe^{2+} , e a consequente formação do PW, conforme previsto na literatura [26, 95-97].

Na Figura 32 são comparados os espectros Raman de filmes eletrodepositados nos potenciais +0,30 V (a), +0,10 V (b) e -0,10 V (c) e com três espessuras diferentes (10, 30 e 50 mC). Para a amostra depositada em +0,30 V são observados os três picos esperados em 2160, 2120 e 2080 cm^{-1} . Observa-se também que a intensidade dos modos vibracionais é dependente da espessura, diminuindo com o aumento da carga. Tendo em vista que a amostra de 10 mC depositada a +0,30 V possui coloração próxima de ciano claro enquanto a amostra de 50 mC possui coloração azul marinho, acreditamos que a redução da intensidade está relacionada com a presença de cromóforos que absorvem as bandas vibracionais da amostra [98]. Para a amostra de PW (+0,10 V) são observados somente os dois picos em torno de 2120 e 2080 cm^{-1} já abordados e discutidos na análise da Figura 31, e a intensidade dos picos cresce em função do aumento da espessura, uma vez que não há alteração da cor da amostra em função da variação da espessura. Para a amostra depositada em -0,10 V, a banda em $\sim 2160 \text{ cm}^{-1}$ é identificada somente para a espessura de 50 mC. A ocorrência deste pico pode estar associada a um estresse na estrutura cristalina, uma vez que há um leve deslocamento no pico (200) observado no difratograma da Figura 36(b). Segundo Piernas-Muñoz *et al.*, apesar da estrutura do filme ser predominantemente cúbica de face centrada, pode haver a presença da fase romboédrica, uma vez que a presença de três bandas no espectro Raman geralmente é observado em estruturas romboédricas [99, 100].

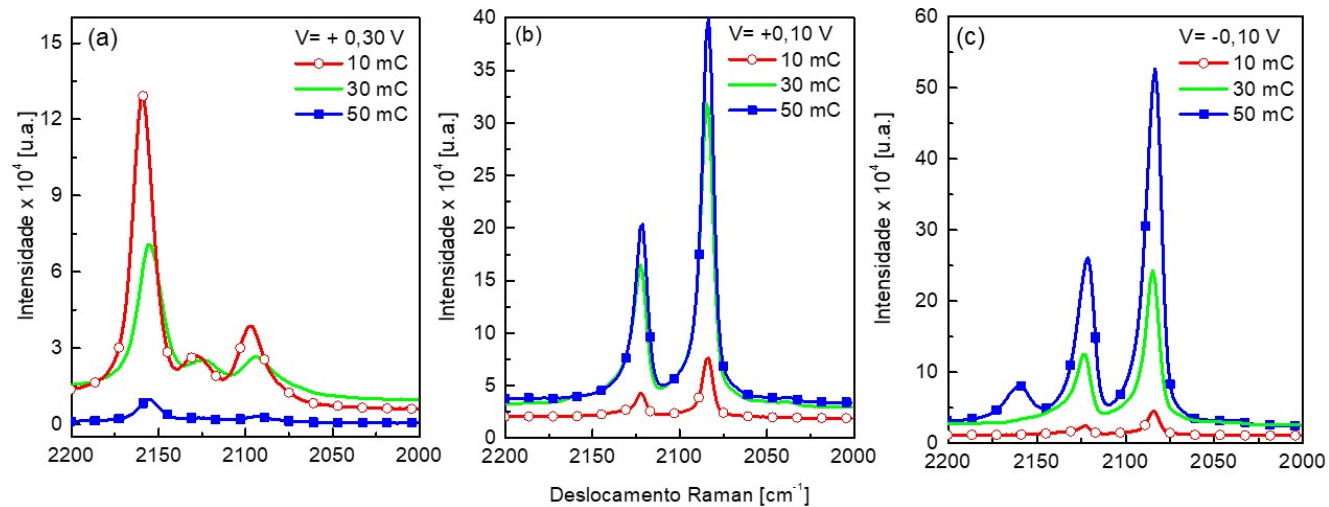


Figura 32 – Espectros Raman para filmes depositados nos potenciais (a) +0,30 V, (b) +0,10 V, (c) -0,10 V e espessuras de 10 mC (—), 30 mC (—) e 50 mC (—).

4.6.1 Discussão dos resultados e conclusões parciais

Para analisar a mudança dos espectros Raman em função do potencial de deposição foram elaborados os gráficos da Figura 33, que contém espectros de amostra depositadas em diversos potenciais de deposição, bem como dados relacionados às intensidades dos picos. Em (a) são apresentados espectros de amostras de PB depositadas em potenciais entre +0,50 e +0,26 V, enquanto (b) contém os resultados associados às amostras depositadas de PW em valores de potencial entre +0,20 e -0,10 V. A carga foi mantida constante em 50 mC na deposição de todos os filmes.

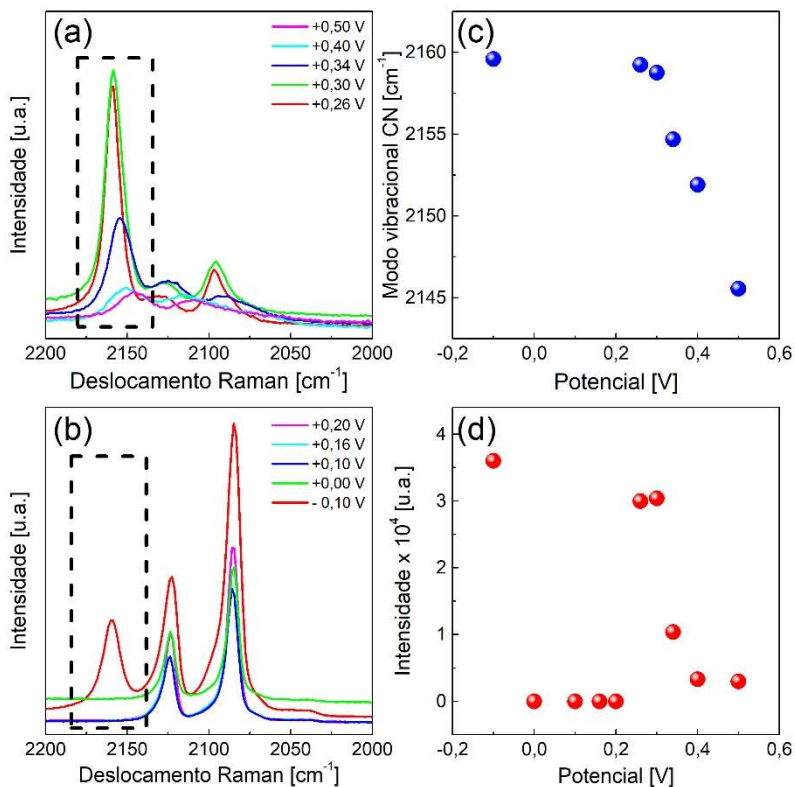


Figura 33 – Espectro Raman relativo ao PB (a) e ao PW (b), para diferentes potenciais de deposição e carga eletrodepositada de 50 mC, com os picos do modo vibracional observado em ~ 2159 cm⁻¹ relacionado aos íons de Fe^{3+} destacado pelo retângulo tracejado. (c) Valor da posição do pico do modo vibracional destacado em (a) e (b). (d) Intensidade dos picos observados em (c).

O modo Raman em torno de 2160 cm^{-1} , característico da estrutura do PB, é observado neste valor de frequência para as amostras crescidas em potenciais mais positivos, verificando-se um deslocamento deste modo para valores menores de frequência à medida que o valor de potencial de deposição cresce (ver (a) e (c)). A intensidade e largura do modo Raman em torno de 2160 cm^{-1} também é função do valor de potencial considerado. O deslocamento dos picos observados para as amostras de +0,50 e +0,40 V é provavelmente resultado da formação de camadas defeituosas de PB, relacionadas com a diminuição da eficiência de deposição observada na Figura 20(c). Para potenciais menores do que +0,30 V é necessário avaliar a variação em intensidade e em frequência considerando o fato de que o modo *CN* é sensível: i) às variações no estado de oxidação do metal de coordenação; ii) à estrutura cristalina [94, 101]. Em (d) são apresentados os valores de intensidade dos picos em torno de 2160 cm^{-1} . É observado que este pico (característico do PB) é mais intenso para as amostras de -0,10 e em torno de +0,30 V, nulo para amostras depositadas nos potenciais de +0,00 a +0,20 V, e sua intensidade decresce para potenciais mais positivos do que +0,30 V, os quais já estão mais próximos dos potenciais de deposição do PY.

A partir destes dados de Raman e considerando as espessuras observadas na Figura 20(c), foi possível definir um intervalo de potencial para deposição do PB entre +0,30 e +0,22 V. Um intervalo para deposição de filmes de PW pode ser atribuído para potenciais entre +0,20 e -0,05 V. A partir destes resultados foram selecionados, para os estudos de intercalação de íons desta pesquisa, os potenciais de +0,30 e +0,10 V para deposição de filmes de PB e PW, respectivamente. Estes filmes foram submetidos a processos de carga/descarga de íons, com resultados apresentados no item 4.8 desta tese. A ocorrência do pico em 2160 cm^{-1} para a amostra de -0,10 V sugere a presença de íons de Fe^{3+} no filme, observação que poderia ser confirmada com caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 34 são apresentados os difratogramas de raios-X obtidos a partir da caracterização de amostras crescidas nas seguintes condições: potenciais de deposição de +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V e carga de 50 mC. É possível identificar no difratograma para a amostra de +0,40 V uma reflexão intensa associada ao plano (111) do PB, o que pode ser comprovado pelos cristais piramidais observados nas

imagens de MEV-FEG. Outros planos cristalinos são identificados, (200) e (311), porém em menor intensidade.

No difratograma para a amostra crescida em +0,30 V são observadas reflexões de maior intensidade associadas aos planos (200) e (400), com orientação preferencial em [100], o que pode ser confirmado pelos cubos observados nas imagens obtidas por MEV-FEG apresentadas na Figura 27. É possível observar ainda reflexões em menor intensidade associadas ao plano (220), as quais podem ser atribuídas ao crescimento de cubos rotacionados em relação ao plano (100).

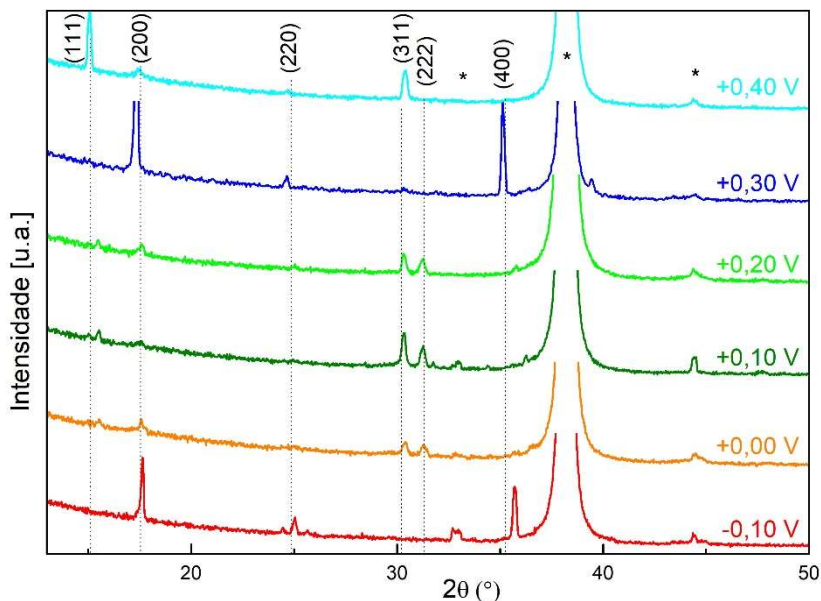


Figura 34 – Difratogramas de raios-X de filmes finos eletrodepositados com carga de 50 mC nos potenciais +0,40, +0,30, +0,20, +0,10, +0,00 e -0,10 V (de cima para baixo). Os picos indicados por (*) correspondem ao substrato de *Au/Cr* sobre *Si*. As linhas pontilhadas correspondem aos picos da estrutura do padrão de PB obtidos da base de dados do ICSD, código 23102.

Para as amostras depositadas em potenciais menores, no intervalo de +0,20 a +0,00 V, são observadas reflexões associadas aos planos (222) e (311), indicando a presença de pirâmides e pirâmides inclinadas, respectivamente, o que são confirmados pela morfologia com predominância de pirâmides observadas nas imagens obtidas por MEV-FEG apresentadas na Figura 28. Outras reflexões também são observadas,

porém em menor intensidade, como as associadas aos planos (111) e (200).

Já o filme produzido no potencial de $-0,10$ V possui uma morfologia com predominância de orientação cúbica de acordo com os picos mais intensos associados aos planos cristalinos (200) e (400), resultado também corroborado pelas imagens obtidas por MEV-FEG apresentadas na Figura 26. Para a amostra de $-0,10$ V é possível observar ainda que os picos (200) e (400) são assimétricos quando comparados com os picos do padrão de PB extraído da base de dados do ICSD, além possuírem um segundo pico de menor intensidade localizado à esquerda do pico que representa o plano (220), que será melhor discutido a partir da Figura 37. Para as amostras de $-0,10$ e $+0,00$ V é possível observar alguns picos de reflexão de baixa intensidade em torno de 25° , os quais são associados à fase romboédrica do PW [100, 102]. Esta fase é considerada como uma hipótese possível para a mudança de morfologia da amostra depositada a $-0,10$ V, onde o pico da fase romboédrica é mais intenso, enquanto na amostra de $+0,00$ este pico é mais suave, o que justifica a ausência de cristais cúbicos nesta última. Esta condição única da amostra de $-0,10$ V pode ser um indicativo de que neste potencial de deposição os filmes crescidos possuem uma morfologia transitória entre as estruturas do PB e do PW.

Na Figura 35 são apresentados difratogramas de raios-X para amostras com diferentes cargas de deposição (10, 20, 30, 40 e 50 mC) para filmes depositados em $+0,30$, $+0,10$ e $-0,10$ V. Nestes difratogramas é possível observar a dependência da direção preferencial de crescimento em função do valor da carga de deposição. Para o filme depositado em $+0,30$ (a) é possível identificar um aumento na intensidade dos picos (200) e (400) em função da espessura (cargas de 10 a 50 mC). Para os filmes depositados no potencial $+0,10$ V (b) também é visível o crescimento do pico em função do aumento da carga eletrodepositada, porém este crescimento é verificado para os planos cristalinos associados aos picos (111), (311) e (222), o que confirma os grãos piramidais observados nas imagens de MEV-FEG da Figura 26 e da Figura 28. Para o filme depositado em $-0,10$ V (c), é observada uma reflexão de pouca intensidade referente ao plano (222) para amostras menos espessas e, conforme a espessura aumenta, a reflexão mais intensa passa a ser referente ao plano (200). Estes dados são confirmados pelas imagens de MEV-FEG, em que é possível observar uma morfologia com predominância de orientação piramidal para amostras menos espessas e, conforme a espessura aumenta, a morfologia passa a ter predominância de orientação cúbica.

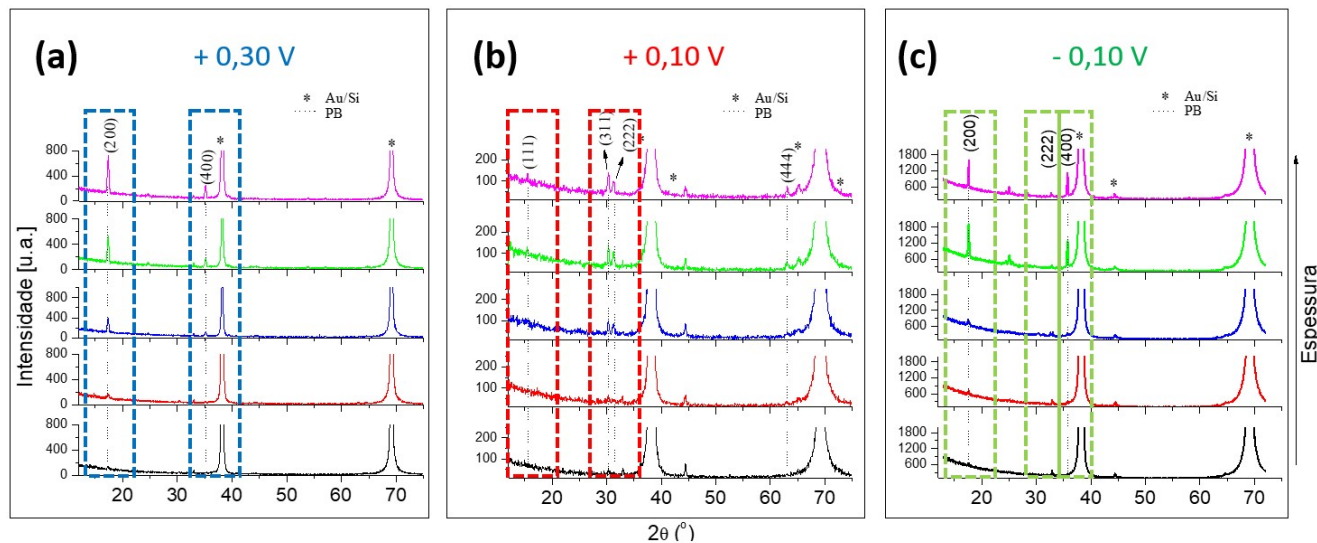


Figura 35 – Difratoograma de raios-X para amostras depositadas nos potenciais de +0,30, +0,10 e -0,10 V, de (a) a (c) respectivamente. As cargas eletrodepositadas foram 10 (—), 20 (—), 30 (—), 40 (—) e 50 mC (—).

4.7.1 Discussão dos resultados e conclusões parciais

Os difratogramas da Figura 35 são analisados em maior profundidade na Figura 36, onde são apresentadas ampliações do pico associado ao plano cristalino (200) para as amostras depositadas no valores de potenciais de +0,30 e -0,10 V, (a) e (b), respectivamente, para cargas de 10 a 50 mC. Ao ampliar os picos (200) para ambas as amostras fica evidente o crescimento do pico em função da carga depositada.

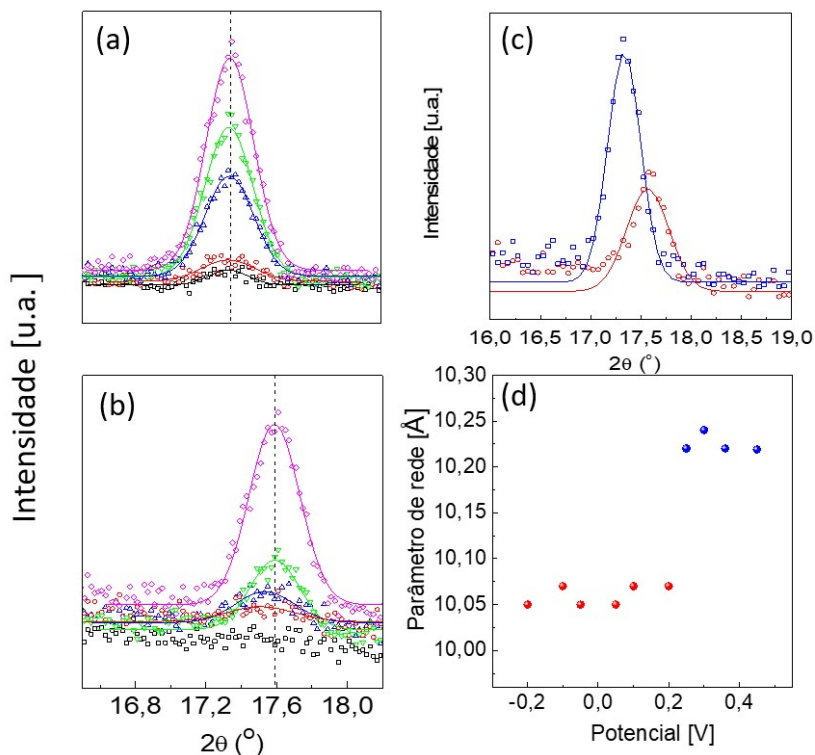


Figura 36 – (a) Parâmetro de rede em função do potencial de deposição. Amplificação do pico (200) para filmes depositados em (b) +0,30 V e (c) -0,10 V para cargas eletrodepositadas de 10 (■), 20 (■), 30 (■), 40 (■) e 50 mC (■). (c) Sobreposição dos picos (200) para amostras de PB e PW. (d) Parâmetros de rede calculados para amostras de -0,20 a +0,50 V e carga de 50 mC.

Nos difratogramas da amostra de +0,30 V (a) não é possível identificar qualquer deslocamento do pico (200) em função da espessura da amostra. No entanto, para os filmes eletrodepositados a -0,10 V (b) é

possível observar que para espessuras menores (20 e 30 mC) há um leve deslocamento à esquerda, consequência de um parâmetro de rede maior. Em (c) foi realizada a sobreposição dos picos (200) para ambas as amostras de 50 mC (maior espessura), onde o deslocamento dos picos é evidente. Em (d) são apresentados os parâmetros de rede das amostras de -0,20 a +0,50 V, calculados a partir da posição do pico mais intenso do difratograma, em geral (200). É nítido o salto no parâmetro de rede da amostra de +0,20 para +0,30 V, onde ocorre a transição do PW ($a = \sim 10,06 \text{ \AA}$) para o PB ($a = \sim 10,23 \text{ \AA}$). A desintercalação dos íons de K^+ da estrutura do PW para manter a neutralidade da carga provoca o aumento do parâmetro de rede da estrutura atômica. Tal resultado contribui para a confirmação dos resultados já apresentados dos difratogramas de raios-X, dos transientes de corrente, dos resultados de espectroscopia Raman e, principalmente, dos dados de composição de *K* e *Fe* obtidos por EDS que culminam com a proposição das equações globais de reação do PB e PW apresentadas no item 4.4 desta tese.

Com o propósito de compreender os resultados atípicos de espectroscopia Raman observados para o filme depositado em -0,10 V, foi realizada uma ampliação do difratograma de raios-X obtido para esta amostra, na tentativa de identificar possíveis novas fases ou novas orientações preferenciais de crescimento que justificassem estes resultados. Na Figura 37 é apresentada uma ampliação do difratograma referente à amostra de -0,10 V com destaque para três picos referentes aos planos (200), (400) e (220), para os quais também foram identificados resultados atípicos. Próximo ao pico referente ao plano (200) há um segundo pico de menor intensidade à esquerda e que se sobrepõe ao pico principal. O mesmo ocorre para o pico referente ao plano (400). Já no pico referente ao plano (220) há o surgimento de três picos ao invés de um, com o pico central dividido. Em pesquisa publicada por You [26] e Matsuda [103] foi sugerido que o filme eletrodepositado de PW ou PB que passou por processo de intercalação de *K* possuiria uma combinação das fases cúbica de face centrada e romboédrica.

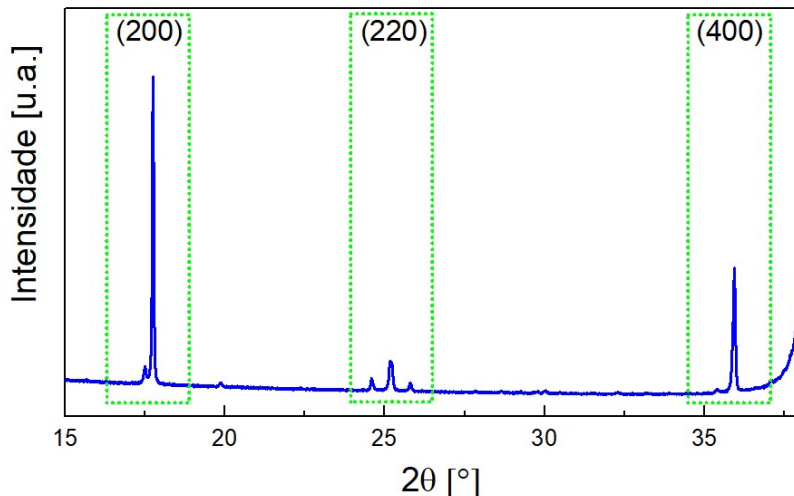


Figura 37 – Difratograma da amostra eletrodepositada no potencial de $-0,10$ V, com carga eletroquímica de 50 mC. As linhas pontilhadas em verde destacam os picos de interesse.

Para compreender o surgimento destes picos adicionais não previstos nos padrões de difração de PB ou PW, são apresentados na Figura 38 três gráficos com ênfase nos picos mencionados, com a sobreposição de três estruturas em cada gráfico, simuladas com variáveis específicas, com o intuito de compreender estas características atípicas encontradas no difratograma desta amostra. As três estruturas simuladas para explicar o difratograma apresentado são: *CFC* com parâmetro de rede $a = 10,13$ Å, romboédrica com $a = 9,991$ Å e $\alpha = 90,09^\circ$ (chamada de R1) e romboédrica com $a = 10,005$ Å e $\alpha = 92,60^\circ$ (chamada de R2).

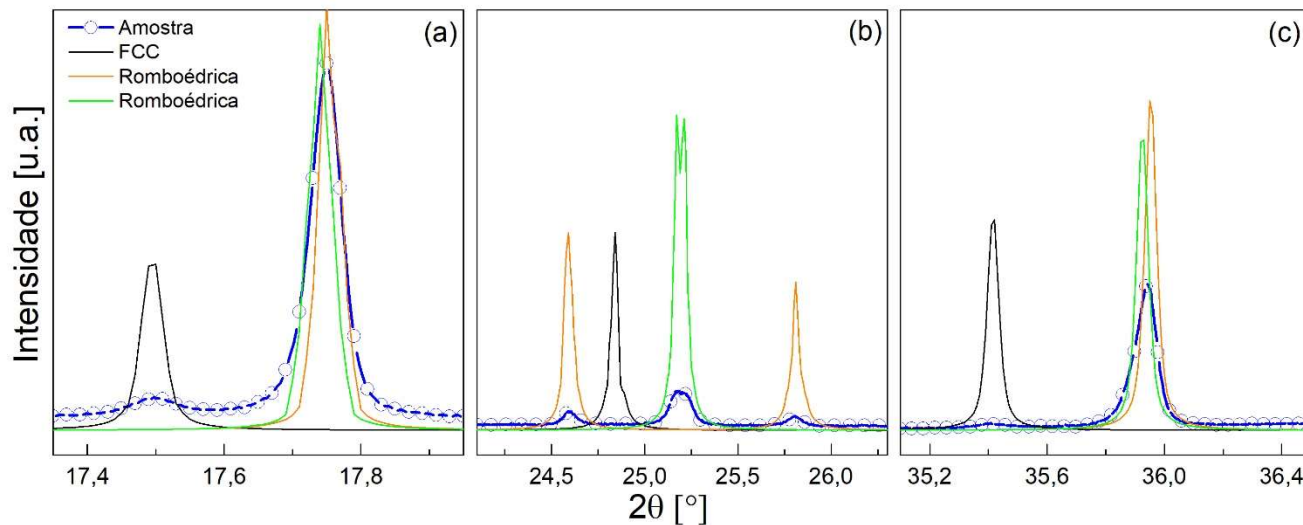


Figura 38 – Difratograma de raios-X da amostra depositada em $-0,10$ V, carga de 50 mC e três simulações de estruturas desenvolvidas para simular os picos do difratograma observado: (—) Difratograma da amostra; (—) Simulação de estrutura FCC com parâmetro de rede $a=10,13$ Å; (—) Simulação de estrutura romboédrica com parâmetro de rede $a=9,991$ Å e $\alpha=90,09$ °; (—) Simulação de estrutura romboédrica com parâmetro de rede $a=10,005$ Å e $\alpha=92,60$ °. (a) Ampliação do difratograma referente ao plano (200). (b) Ampliação do difratograma referente ao plano (220). (c) Ampliação do difratograma referente ao plano (400).

Em (a), a reflexão associada ao plano (200) da fase *CFC* ocorre em torno de $17,50^\circ$, enquanto em $17,75^\circ$ há a soma dos picos (200) das duas fases romboédricas. A convolução dos picos referentes às duas fases romboédricas com parâmetros de rede diferentes resultam neste pico observado na difratometria da amostra.

Em (b) a reflexão associada ao plano (20-2) da fase *R2* é observado em $24,60^\circ$. O pico identificado em $25,17^\circ$ refere-se ao plano (20-2) da fase *R1* enquanto em $25,21^\circ$ está presente o plano (220) também da fase *R1*. A convolução destes dois picos da mesma fase com diferentes parâmetros de rede resulta em um pico que aparenta estar dividido, com um recuo no ponto central. Esta mesma característica também é observada nos dados experimentais da amostra, porém em menor escala devido à baixa intensidade. O último pico deste gráfico indicado em $25,80^\circ$ refere-se ao plano (220) da fase *R2*. O padrão criado indica o surgimento do plano (220) da fase *CFC* em torno de $24,84^\circ$, não visualizado no difratograma da amostra. Para justificar a ausência deste pico consideramos a hipótese de haver uma baixa ocorrência desta fase na amostra, uma vez que os picos (200) e (400) já possuem baixa intensidade.

Em (c) o pico (400) da fase *CFC* ocorre em $35,41^\circ$ enquanto em $35,94^\circ$ ocorre a convolução dos picos (400) referente às fases *R1* e *R2*, onde novamente há a assimetria do pico identificado no difratograma da amostra. A fase romboédrica identificada como *R1* pode ser vista neste caso como uma fase intermediária, possivelmente com menor teor de *K* no processo de alternância da fase *CFC* para a fase *R2*. Desta forma, considerando que as estruturas simuladas coincidem com os resultados experimentais, propomos que a amostra eletrodepositada no potencial de $-0,10$ V possui não apenas uma fase romboédrica conforme apontado na literatura [99, 100, 102], mas duas fases romboédricas e uma fase *CFC*.

4.8 INTERCALAÇÃO IÔNICA EM FILMES DE PB E PW

Após a caracterização morfológica e estrutural dos filmes de PB e PW, foram realizados testes preliminares para o estudo da intercalação de íons e para estimativa do coeficiente de difusão do potássio. Foram preparadas soluções com diversos compostos/íons e as amostras foram submetidas a processos de VLP e cronoamperometria com o propósito de avaliar o comportamento e características dos filmes após a intercalação de diferentes íons. Na Figura 39 é apresentado um conjunto de gráficos construídos a partir de voltametrias cíclicas com

diferentes velocidades de varredura (10, 25, 50, 75 e 100 mV/s) e para as concentrações de 10 mM (a), 100 mM (b) e 1000 mM de KCl (c), cicladas em eletrodo de trabalho de PB depositado potenciostaticamente a +0,30 V e carga eletrodepositada de 10 mC. Para qualquer gráfico de (a) a (c), os picos de corrente no voltamograma aumentam em função da velocidade de varredura, o que é previsto pela equação (11), em que a densidade de corrente é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura. Outra característica presente nestes gráficos é diminuição da diferença de potencial entre os picos de redução e de oxidação com o aumento da concentração do eletrólito, além do aumento no valor dos picos de corrente. Esta aproximação dos picos de redução e oxidação ocorre devido à redução da queda ôhmica no eletrólito, uma vez que o aumento da concentração de íons no eletrólito reduz a resistência do mesmo.

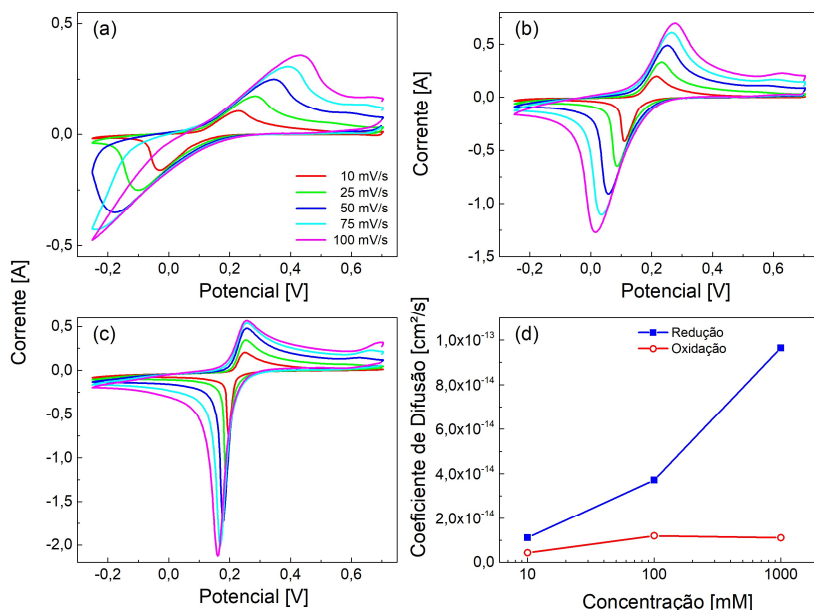


Figura 39 – Gráficos de voltametria cíclica para intercalação de K^+ utilizando eletrólito com concentração de (a) 10 mM de KCl (b) 100 mM de KCl (c) 1000 mM de KCl . Em (d) são apresentados os coeficientes de difusão de K^+ obtidos a partir da intercalação (redução) e desintercalação (oxidação) no filme de PB depositado potenciostaticamente, considerando diferentes concentrações do eletrólito.

Em (d) é apresentado um gráfico contendo valores dos coeficientes de difusão do potássio obtidos usando a equação (12) a partir dos valores dos picos de corrente dos gráficos (a) a (c). Os resultados dos coeficientes de difusão possuem uma característica peculiar mas previsível: há pouca variação para o coeficiente de difusão para desintercalação do potássio, uma vez que, supõe-se, a concentração de K^+ intercalado no filme é a mesma, independente da concentração do analito, enquanto a concentração de K^+ próxima à região do eletrodo para intercalar no filme varia em função da concentração do analito. Esta dependência dos coeficientes de difusão com a concentração da solução está prevista na literatura [104].

Os valores dos coeficientes de difusão do K^+ em filmes de PB são necessariamente menores do que os coeficientes obtidos para difusão do K^+ em líquidos [105], porém muito similares aos valores obtidos dos coeficientes de difusão em outros sólidos [104, 106]. O resultado mais expressivo é o fato de que este coeficiente obtido é superior em uma ordem de grandeza ao coeficiente de difusão do Li^+ em filmes de $LiFePO_4$ [107], que representa a maioria das baterias secundárias em uso atualmente.

4.8.1 Caracterização morfológica e composicional

Com o propósito de determinar a estequiometria do PB, os filmes intercalados com os diversos íons foram analisados por EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia). O processo de descarga consistiu em aplicar um valor fixo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo e monitorado o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência. Na Figura 40 é apresentado um gráfico contendo resultados da desintercalação e posterior intercalação do potássio no filme de PB. No processo de carga (linha contínua), um valor fixo de corrente foi aplicado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, fazendo com que os íons de K dos interstícios migrassem do filme para o eletrólito. O fluxo de íons foi mantido aproximadamente constante, até que a escassez de íons no interstício fizesse com que o potencial aumentasse subitamente, indicando que não havia mais íons para serem removidos. No processo de descarga (linha pontilhada), um valor negativo de corrente foi aplicado, ocorrendo inicialmente uma queda no potencial medido entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho devido à queda ôhmica. Enquanto havia interstícios disponíveis no filme para a intercalação e o fluxo de íons nas proximidades do eletrodo de trabalho

permanecesse constante, o potencial foi mantido constante até o momento em que o potencial mudou subitamente, indicando a saturação de íons intercalados no filme. Se a corrente fosse excessivamente grande, possivelmente o fluxo necessário de íons não poderia ser fornecido pelo processo de difusão, o potencial aumentaria rapidamente até atingir o potencial da próxima reação (que neste caso seria a oxidação do PB para o BG e, em seguida, para o PY).

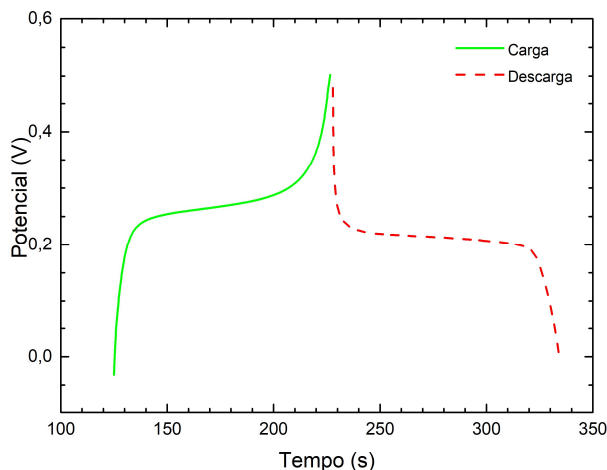


Figura 40 – Processo de carga e descarga de K^+ em filme eletrodepositado de PB, com corrente aplicada de $5 \mu A$ para a intercalação e desintercalação de K^+ .

No gráfico da Figura 41 são apresentados os resultados de concentração atômica obtidos por análise de EDS em 7 filmes produzidos, da esquerda para a direita, respectivamente: PB como depositado, PB com descarga de K^+ , PB com descarga de K^+ e carga com eletrólito contendo KCl (1 M), PB com descarga de K^+ e carga com eletrólito contendo $NaCl$ (1M), PB com descarga de K^+ e carga com eletrólito contendo $LiClO_4$ (1 M), PB com descarga de K^+ e intercalação com NH_4Cl (1 M) e PB com descarga de K^+ e intercalação com H_2SO_4 (0,1 M). Conforme já apresentado no item 4.4 desta tese, é possível afirmar a partir de análise da Figura 25 que o PB depositado no potencial de +0,30 V possui aproximadamente 30% da fase insolúvel e 70% da fase solúvel, o que é comprovado pelo percentual de aproximadamente 25% de K^+ (⁵). O filme

⁵ Todos os resultados em percentual de EDS apresentados são relativos à massa atômica total da amostra.

de PB que passou pelo processo de desintercalação de K^+ apresenta valores muito próximos dos percentuais de K^+ , indicando que o processo não removeu uma parcela significativa de K^+ , ou os íons removidos não foram difundidos novamente na solução eletrolítica, mas ficaram alojados possivelmente nos contornos de grão. A amostra submetida à intercalação de Na^+ apresentou o menor percentual de K^+ (18%), indicando que o K^+ foi removido da estrutura para o recebimento do Na^+ que apresentou um percentual de 19%, ou que o Na^+ intercalado ocupou os interstícios não ocupados pelo K^+ . Para as demais amostras a análise por EDS não revelou percentuais significativos dos íons ou moléculas intercalados, o que coincide com os resultados de difratometria de raios X que não indicou deslocamentos significativos dos picos.

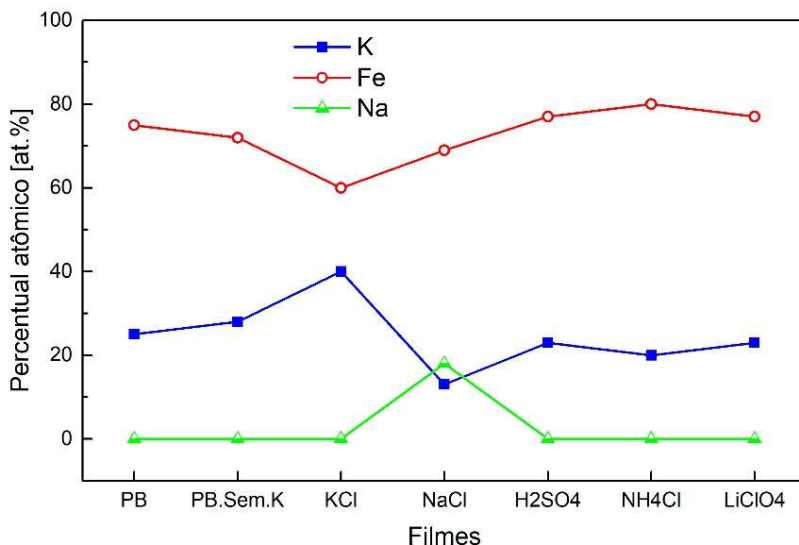


Figura 41 – Resultados de EDS para filmes de PB que passaram pelo processo de intercalação de íons por carga/descarga. Filmes eletrodepositados com carga eletrodepositada de 10 mC e a corrente de carga/descarga de 5 μ A.

As amostras citadas acima também foram submetidas à análise de difratometria de raios-X utilizando um difratômetro localizado no LNLS. Para todas as amostras é possível verificar que o pico referente ao plano (200) é o mais intenso. Amostras de PB como depositado, PB com descarga de K^+ e com carga de Na^+ também apresentam picos no plano (111) porém com menor intensidade. As amostras com carga em eletrólito contendo $LiClO_4$ e H_2SO_4 apresentam picos em torno de 38° , os quais

não estão previstos no padrão de PB, o que pode estar relacionado com a formação de uma nova fase, influenciada pela presença destes dois compostos. O mesmo ocorre com a amostra que sofreu a desintercalação de K . Tendo em vista que os picos em torno do plano (200) são os que possuem maior intensidade, os parâmetros de rede destas amostras foram calculados considerando estes picos, cujos detalhes são apresentados nos gráficos da Figura 43.

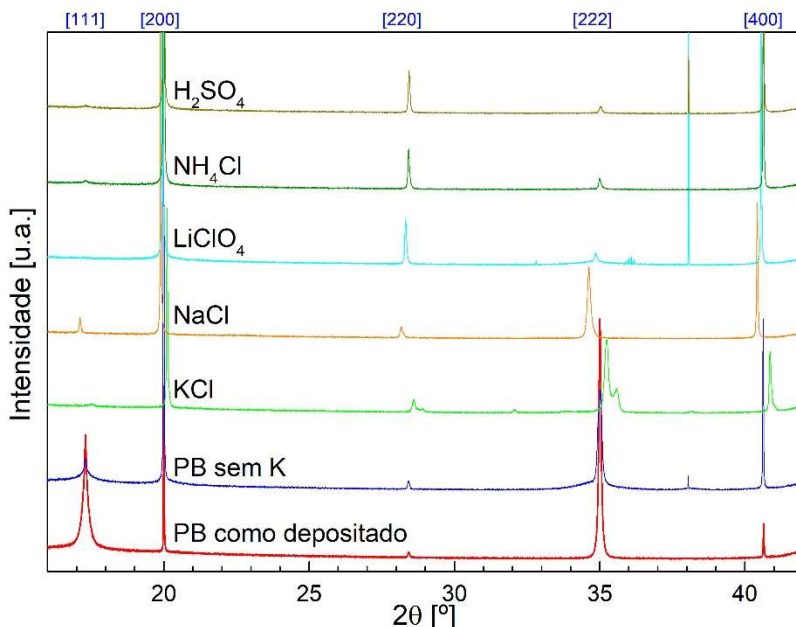


Figura 42 – Difratograma de raios-X obtido para amostras PB depositadas no potencial de +0,30 V e carga eletroquímica de 30 mC, que passaram por processo de carga e descarga utilizando diferentes eletrólitos: (—) PB como depositado; (—) PB com desintercalação de K^+ ; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação de K^+ ; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação de Na^+ ; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação em solução contendo de $LiClO_4$; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação em solução contendo NH_4Cl ; (—) PB com desintercalação de K^+ e posterior intercalação em solução contendo H_2SO_4 .

Na Figura 43 são apresentados gráficos contendo uma ampliação do pico (200) (a), valores calculados dos parâmetros de rede (b), uma ilustração da célula unitária do PB com a indicação dos planos (200) e (400) utilizados para os cálculos apresentados em (d). Em (a) é

possível identificar que a intercalação de K^+ provocou um deslocamento do pico, fazendo com que o parâmetro de rede mudasse de 10,19 Å para 10,14 Å, conforme apresentado em (b). Já a intercalação com íons de Na^+ também provocou um deslocamento equivalente no pico, alterando o parâmetro de rede para 10,25 Å.

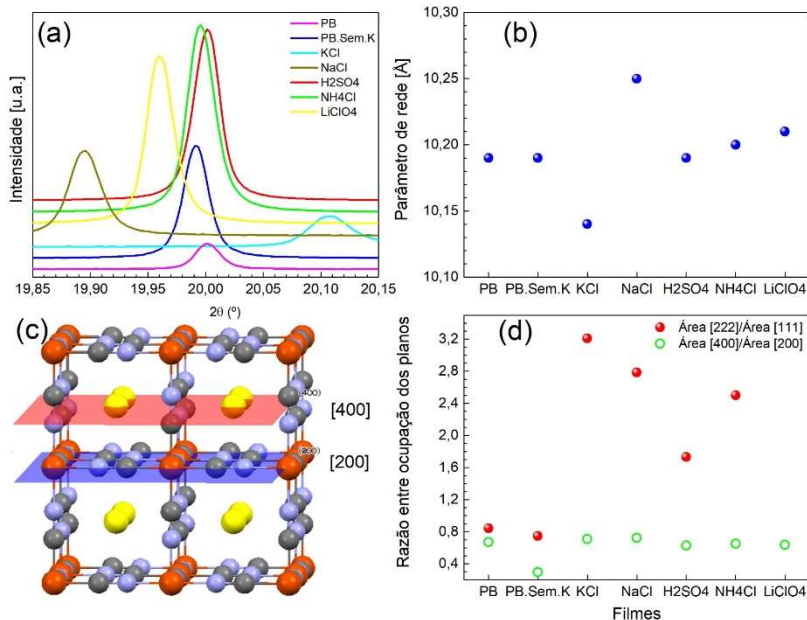


Figura 43 – (a) Ampliação do pico (200) para o difratograma de raios-X obtido para amostras que passaram por processo de carga ou descarga com diferentes intercalantes. (b) Parâmetros de rede calculados a partir dos picos observados em (a). (c) Ilustração da célula unitária do PB com potássio nos interstícios e identificação dos planos (200) (verde) e (400) (amarelo). (d) Razão entre a ocupação dos planos (400)/(200) e (222)/(111), com os seguintes átomos: (●) Fe; (●) C; (●) N; (●) K.

Ao analisar as intercalações utilizando os eletrólitos contendo $LiClO_4$, H_2SO_4 e NH_4Cl é possível verificar que houve variação pouco significativa no parâmetro de rede, indicando que poucos íons foram intercalados para estas soluções ou que a intercalação não provoca alteração significativa do parâmetro de rede. É importante mencionar que, dentre os íons/compostos intercalados, o K e o Na são os que possuem os maiores raios covalentes, o que justifica o fato de que os filmes intercalados com estes íons foram os que sofreram as maiores

alterações do parâmetro de rede (raios covalentes, em pm: K (196), Na (155), Li (133), NH_4 (103), H_2 (32)) [108]. Em (c) é apresentada uma ilustração da célula unitária do PB solúvel contendo os íons de K^+ localizados nos interstícios dos 8 octantes da célula, com a indicação dos planos (200) (em amarelo) e (400) (em verde). É possível verificar que no plano (200) estão contidos os átomos de Fe , C e N enquanto no plano (400) estão contidos apenas os átomos do elemento intercalante. Raciocínio similar pode ser empregado para a identificação dos planos (111) e (222) com a diferença de que estes planos cortam a célula unitária de forma diagonal, com o plano (111) incidindo sobre dois íons intercalados nos octantes inferiores e um no octante superior enquanto com o plano (222) ocorre o inverso. Foi realizada a integração dos picos mencionados para estimar a taxa de ocupação dos planos conforme proposto por Guinebretière [109] e as razões entre os planos (400)/(200) e (222/111) são apresentadas em (d). Ao analisar a razão (400)/(200) é possível verificar que a amostra que sofreu descarga de K^+ possui um valor bem menor (aproximadamente 0,3) quando comparada com as demais amostras (variando entre 0,6 e 0,7), indicando que o processo de descarga removeu uma parcela dos íons de potássio que estavam alojados nos interstícios da célula de PB, no plano (400). Por outro lado, ao analisar a razão (222)/(111) verifica-se que as amostras que passaram pelo processo de carga utilizando os eletrólitos KCl , $NaCl$ e NH_4Cl apresentam uma razão próxima de 3, o que significa que há aproximadamente o triplo de íons intercalados no plano (222) quando comparado com o plano (111), o que permite inferir que os elementos intercalantes (ou moléculas de água) alojam-se, preferencialmente, nos octantes superiores da célula unitária.

4.8.2 Intercalação de K^+ em filmes finos de PB e PW

Foram produzidos ainda filmes de PB e PW eletrodepositados potenciostaticamente e deposição potenciodinâmica, os quais foram submetidos a processos contínuos de carga e descarga de K^+ , para que fosse possível avaliar a difusão do potássio nos filmes depositados. Na Figura 44 é apresentado um gráfico com resultados de eletrodeposição utilizando microbalança de cristal de quartzo. Com os dados do gráfico foram estimadas as taxas de crescimento dos filmes, em massa, por carga ou ciclo, que resultam nos valores de $1,17 \mu g/mC$ para filmes de PW eletrodepositados a +0,10 V, de $1,89 \mu g/mC$ para filmes de PB eletrodepositados a +0,30 V e $1,23 \mu g/ciclo$ para filmes de PB crescidos

por voltametria cíclica. Ao dividir a taxa de crescimento do PB pela do PW, obtemos um fator de 1,62, o qual está próximo do fator 2 teórico proposto no item 4.2 desta tese. Percebe-se pelos resultados apresentados que a taxa de crescimento em função do tempo (inclinação da reta) do PW e do filme crescido por voltametria cíclica são muito similares. Já o PB possui uma taxa de crescimento mais lenta para a mesma carga eletroquímica, fato já observado a partir dos transientes de corrente apresentados nos gráficos da Figura 19. A massa depositada para ambos os filmes (PB e PW) também é distinta, o que corrobora a proposta apresentada no item 4.2 de que as reações que ocorrem na eletrodeposição destes dois filmes são distintas.

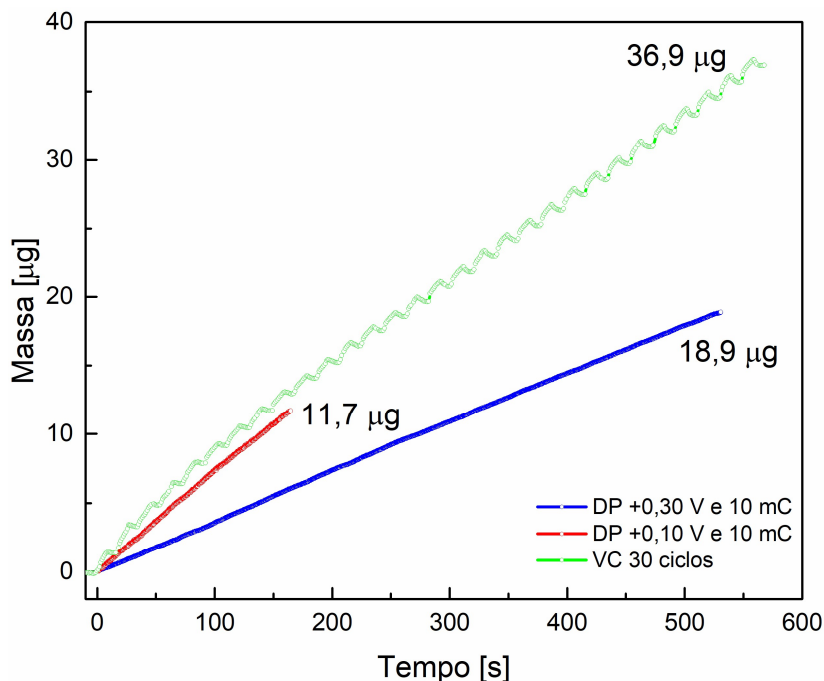


Figura 44 – Gráfico de eletrodeposição de filmes utilizando microbalança de cristal de quartzo para (—) PW depositado potenciostaticamente a +0,10 V e carga eletroquímica de 10 mC; (—) PB depositado potenciostaticamente a +0,30 V e carga de 10 mC; (—) PB eletrodepositado por voltametria cíclica com 30 ciclos.

Na Figura 45 são apresentados resultados de carga/descarga para intercalação de K^+ em filmes de PB e PW utilizando solução

eletrolítica de KCl 1M. Ambos os filmes foram depositados com 10 mC de carga e o procedimento de carga/descarga foi o mesmo para ambos: Foi aplicada uma corrente fixa, medida e monitorada pelo potenciostato, de $5 \mu A$, até que o potencial atingisse o valor de +0,00 V, momento em que o potenciostato inverte a corrente para $-5 \mu A$, que é mantida até que o potencial atinja o valor de +0,50 V, completando um ciclo de carga/descarga. Para ambos os filmes foram aplicados ciclos de carga/descarga até que ocorresse a degradação do filme, que para o filme de PW (a) correspondeu a aproximadamente 550 ciclos e para o PB correspondeu a 40 ciclos de carga/descarga. Os valores de massa obtidos a partir do gráfico da Figura 44 juntamente com a corrente e tempos de carga/descarga foram aplicados à equação (14) para a obtenção dos valores de capacidade específica apresentados.

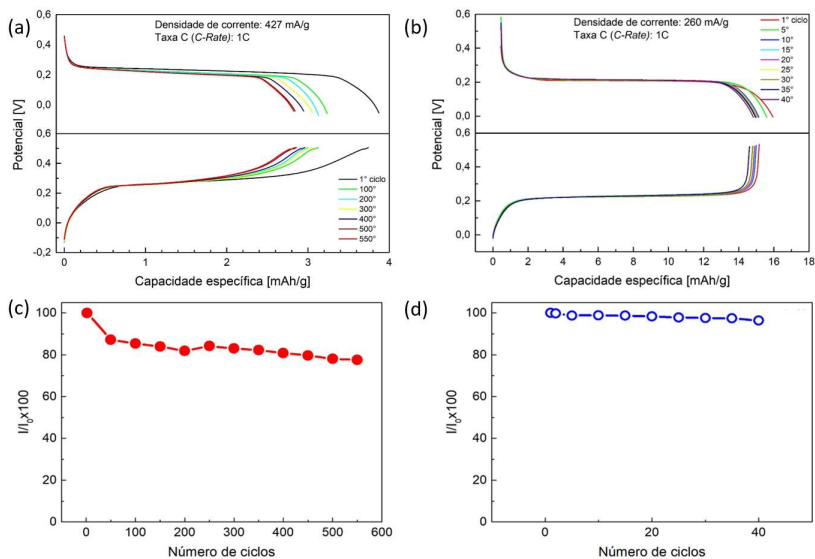


Figura 45 – Gráfico de carga/descarga de K^+ utilizando solução eletrolítica de KCl 1M em filmes eletrodepositados com carga de 10 mC e potencial (a) +0,10 V, (b) +0,30 V. Para o filme de PW (+0,10 V) foram realizados 550 ciclos de carga e descarga e para o filme de PB (+0,30 V) foram realizados 40 ciclos de carga. Em (c) são apresentados resultados de ciclabilidade do filme de PW e em (d) os resultados de ciclabilidade do filme de PB.

O primeiro ciclo de carga/descarga dos filmes apresenta um valor mais elevado do que os ciclos subsequentes (mais evidente no filme de PW). Isto ocorre devido a reações irreversíveis que ocorrem na

primeira vez em que o filme é submetido à intercalação [28]. Em (c) e (d) são apresentados os resultados da ciclabilidade (retenção da capacidade em função do tempo) para os filmes de PW e PB, respectivamente. O filme de PW apresentou uma retenção da capacidade específica de aproximadamente 80% do valor inicial após 550 ciclos e, se desconsiderado o resultado do primeiro ciclo este valor subiria para 90%. Já o filme de PB apresentou uma surpreendente retenção da capacidade específica de 96% após 40 ciclos de carga/descarga.

Na Figura 46 são apresentados resultados de intercalação de K^+ utilizando solução eletrolítica de KCl 1M em filmes eletrodepositados de PB com diferentes espessuras, além da aplicação de diferentes valores de corrente. Em (a), são apresentados valores de capacidade em filmes de 10, 20, 30, 40, 50 e 70 mC, submetidos a processos de carga e descarga utilizando a mesma corrente de $+5 \mu A$ e $-5 \mu A$, respectivamente. É possível verificar uma dependência linear da capacidade em função da espessura do filme, indicando que filmes mais espessos disponibilizarão um valor mais elevado de capacidade. Em (b) são apresentados resultados de intercalação de K^+ para um mesmo filme de PB com carga de 10 mC, sob a aplicação de diferentes valores de corrente, resultando em diferentes valores da Taxa C. Os valores aplicados de corrente foram 5, 10, 20, 50 e 100 μA , resultando em valores correspondentes de 1C, 2C, 4C, 10 C e 20 C da taxa C, respectivamente. É possível verificar uma dependência linear da taxa de consumo da carga armazenada no filme em função da corrente aplicada. Conforme a corrente aumenta (valor maior da Taxa C) o filme descarrega proporcionalmente ao incremento da corrente aplicada. Em (c) são apresentados os gráficos de capacidade em função da espessura dos filmes. Foram utilizados filmes com diferentes espessuras, proporcionais às cargas de 10, 20, 30, 40, 50 e 70 mC, sendo realizados dois ciclos completos de carga/descarga. Na parte superior são apresentados os resultados para os filmes que foram submetidos inicialmente ao processo de desintercalação de K^+ enquanto na parte inferior os resultados referem-se aos filmes que foram submetidos inicialmente ao processo de intercalação de K^+ . Para os filmes que foram submetidos inicialmente ao processo de desintercalação, percebe-se que, independente da espessura do filme, o valor de capacidade é muito pequeno comparado com os ciclos subsequentes. Este comportamento pode ser explicado por duas hipóteses: (i) O filme eletrodepositado não apresenta íons de K^+ em sua estrutura; (ii) O filme apresenta íons de K^+ em sua estrutura, mas que não são removidos durante a intercalação, possivelmente por ocuparem vacâncias de Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} ao invés de estarem localizados nos

interstícios da célula unitária. Ao aplicar o segundo ciclo de carga/descarga de K^+ os filmes apresentam o mesmo valor de capacidade. Quando os filmes são submetidos inicialmente à intercalação de K^+ , os valores de capacidade são os mesmos, indicando que a quantidade intercalada de K^+ é a mesma independente do ciclo de carga/descarga.

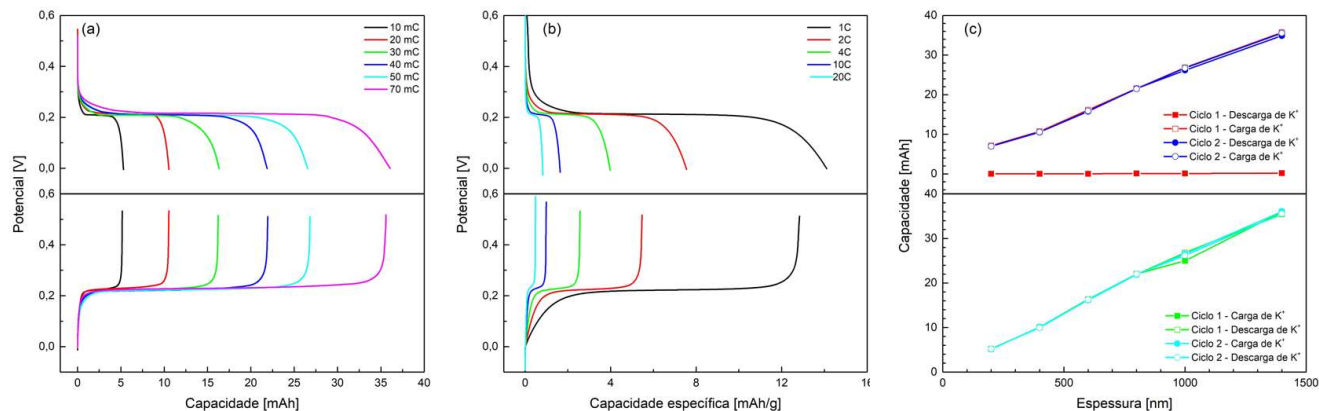


Figura 46 – Gráficos de capacidade e capacidade específica obtidos a partir de testes de carga/descarga de K^+ utilizando solução eletrolítica de KCl 1M em filmes eletrodepositados de PB. Em (a) são apresentados resultados de carga/descarga utilizando filmes com diferentes espessuras (cargas eletroquímicas de deposição variando de 10 a 70 mC), quando aplicada uma corrente contínua de $5 \mu A$. Em (b) são apresentados resultados de carga/descarga em um único filme de PB, eletrodepositado com carga de 10 mC, quando aplicadas diferentes correntes de deposição (5, 10, 20, 50 e 100 μA). Em (c) são apresentados os resultados de capacidade em função da espessura dos filmes.

4.8.3 Discussão dos resultados e conclusões parciais

Os resultados de composição química obtidos por EDS apresentados no gráfico da Figura 41 podem levar a uma conclusão equivocada, pelo fato de que o percentual de *Fe* é alterado matematicamente em função da variação do percentual do íon (*K* ou *Na*) para manter o percentual total de 100% destes elementos na amostra. No entanto, considerando-se que todas as amostras foram depositadas no mesmo potencial de +0,30 V, com mesma espessura, mesmo eletrólito, é provável que a concentração de *Fe* tenha permanecido inalterada ou varie dentro da precisão do detector de EDS. Por isto é mais adequado recalcular os dados da Figura 41 para a célula unitária do PB a partir da equação (28), mantendo fixo o número de átomos de *Fe* e calculando o número de átomos de *K* e *Na* a partir dos dados de EDS e ponderando em função da contribuição de *K* na equação (28). Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 47. É possível observar que a quantidade de átomos de *K* no filme que sofreu intercalação com eletrólito de *KCl* possui praticamente o dobro quando comparado com o filme do PB como depositado. Já no caso do filme intercalado em solução de *NaCl*, é possível observar que o número de átomos de *Na* superou o número de *K* no filme, comprovando que a intercalação atingiu o objetivo de inserir o *Na* nos interstícios.

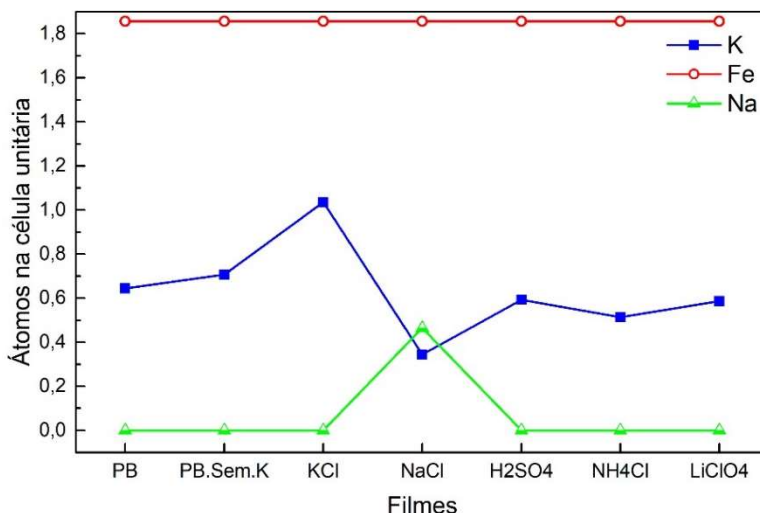


Figura 47 – Resultados de EDS para filmes de PB que passaram pelo processo de intercalação de íons por carga/descarga, calculados considerando a célula

unitária do PB. Filmes eletrodepositados com carga eletrodepositada de 10 mC e a corrente de carga/descarga de 5 μ A.

Quanto aos resultados dos processos de carga/descarga apresentados na Figura 45, é possível verificar que o potencial para o filme de PW não permanece constante, aproximando-se do comportamento típico de um supercapacitor. Possivelmente a aplicação de carga e descarga com valores mais elevados de corrente enfatizariam este comportamento. Além disso, o filme de PW suportou um número muito superior de ciclos de carga/descarga (mais de uma ordem de grandeza) quando comparado com o PB, porém o filme de PB apresentou valores de capacidade específica superiores ao filme de PW (4 vezes maior) para uma Taxa C de 1C. É importante mencionar ainda a retenção obtida de 90% após 550 ciclos para o filme de PW, cujo valor é comparável ao número de ciclos obtidos por cátodos de análogos do PB observados por Wang *et al.* [10].

Os resultados de intercalação de K^+ apresentados referem-se aos filmes de PB ou PW como depositados por eletrodeposição potencioestática sobre substrato de Au/Cr em solução eletrolítica de KCl , e o valor obtido de capacidade específica de 15 mAh/g para o PB ainda está abaixo dos valores de capacidade específica observados por Wang *et al.* (entre 65 e 190 mAh/g). Acreditamos, porém, que os resultados de capacidade específica, retenção e ciclabilidade utilizando-se as variáveis de deposição apontadas nesta tese poderão ser muito superiores caso os mesmos estudos sejam realizados em baterias construídas a partir eletrodos de PB como cátodos e eletrodos de potássio como ânodos, utilizando KBF_4 ou KBF_4 em solução de EC/EMC⁶ como eletrólito [8].

⁶ EC = carbonato de etileno e EMC = carbonato de etil metil.

5 CONCLUSÕES

O estudo de voltametria cíclica por varredura lenta do potencial com diferentes concentrações do eletrólito permitiu identificar a contribuição das soluções de $FeCl_3$ e $K_3Fe(CN)_6$ nas reações de formação do PB e PW. Tais resultados serviram como ponto de partida para a eletrodeposição potencioestática de filmes de PB e PW em diferentes potenciais para determinar as concentrações de K^+ e Fe , utilizando EDS, em função dos potenciais de deposição. Como resultado foi proposta uma equação global de reação eletroquímica para o PB e para o PW para estimar o percentual das fases solúvel e insolúvel no intervalo de $-0,20$ V a $+0,50$ V. Não foram localizados na literatura registros de proposição de equações globais para identificação das proporções das fases solúvel e insolúvel de hexacianoferratos de ferro.

A utilização de eletrólito com alta concentração de KCl (1M) proporcionou a obtenção de filmes eletrodepositados com camadas espessas, compactas e uniformes de PB e PW, em acordo com o modelo proposto. Foram realizadas caracterizações utilizando difratometria de raios-X, EDS, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. A partir das caracterizações foi possível identificar regiões ideais de deposição potencioestáticas para o PB e PW. Para o PB, os potenciais recomendados para deposição estão entre $+0,22$ e $+0,30$ V, intervalo em que o filme apresenta morfologia com orientação cúbica, morfologia compacta de alta qualidade, crescimento preferencial na direção $[100]$ e, em menor magnitude, na direção $[111]$. Para o filme de PW, os filmes apresentam morfologia com orientação piramidal, com crescimento preferencial na direção $[111]$, $[311]$ e, em menor magnitude, na direção $[100]$, no intervalo de $+0,05$ e $+0,20$ V. No intervalo de potencial de $-0,10$ V e $+0,05$ V foi identificada uma mistura das fases cúbica e romboédrica. Foi possível controlar a composição de K^+ e morfologia dos filmes em função do potencial de deposição.

A intercalação de íons no processo de carga/descarga nos filmes de PB eletrodepositados potencioestaticamente, e consequente caracterização, permitiu identificar a influência destes íons na estrutura cristalina do PB por meio da obtenção dos parâmetros de rede. Estudos de carga/descarga de íons de K^+ em filmes de PB e PW com diferentes espessuras de diferentes valores de corrente permitiu determinar a capacidade específica dos mesmos. A capacidade específica experimental obtida para filmes de PB foi de 15 mAh/g para uma Taxa C de 1C, valor que pode ser considerado baixo quando comparado com a capacidade específica teórica do PB que é de $124,80$ mAh/g. Contudo, estudos

posteriores envolvendo a construção de uma bateria utilizando ânodos de potássio e cátodos de PB podem revelar resultados mais promissores. A intercalação de K^+ em filmes de PW permitiu obter uma surpreendente retenção da capacidade específica de 80% após 550 ciclos de carga e descarga.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Abaixo são listadas algumas possibilidades para a continuidade deste trabalho:

- Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para estimar as vacâncias de Fe^{3+} e Fe^{2+} e análises complementares de termogravimetria (TGA) para determinar o percentual de moléculas de água coordenadas, com o intuito de propor uma equação global única para eletrodeposição potenciostática de PB e PW.

- Aprofundar os estudos de intercalação de íons de K^+ em filmes de PB e PW, com o intuito de determinar a ciclabilidade destes filmes com íons de K^+ com diferentes densidades de corrente.

- Realizar caracterização elétrica e magnética de filmes eletrodepositados de hexacianoferratos de ferro.

- Produzir protótipos de baterias de PB e repetir os estudos de intercalação de K^+ em filmes de PB e PW para determinar os valores de ciclabilidade e capacidade específica.

- Replicar o estudo realizado nesta pesquisa substituindo o composto $K_3Fe(CN)_6$ por $Na_4Fe(CN)_6$ no eletrólito. Não há registro na literatura de estudo detalhado sobre crescimento, composição, estrutura e morfologia de filmes eletrodepositados potenciostaticamente utilizando esta modificação no eletrólito.

- Iniciar estudo similar de análogos do PB, composto em que o Fe do eletrólito é substituído por outro metal como *Mn*, *Co*, *Ni*, *Cu* e *Zn*, com o intuito de mapear as reações e caracterizar morfológica e estruturalmente.

REFERÊNCIAS

- [1] Linden, D. *Handbook of batteries*. in *Fuel and Energy Abstracts*. 1995.
- [2] Winter, M. and R.J. Brodd, *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?* 2004, ACS Publications.
- [3] Thackeray, M.M., C. Wolverton, and E.D. Isaacs, *Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(7): p. 7854-7863.
- [4] Survey, U.S.G., *Mineral Commodity Summaries 2019*, in *Mineral Commodity Summaries*, A.C. Tolcin, Editor. 2019: Reston, VA.
- [5] Kouchachvili, L., W. Yaïci, and E. Entchev, *Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles*. *Journal of Power Sources*, 2018. **374**: p. 237-248.
- [6] Muñoz, M.J.P. and E.C. Martínez, *Prussian Blue Based Batteries*. 2018: Springer.
- [7] Bie, X., et al., *Synthesis and electrochemical properties of Na-rich Prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2018. **378**: p. 322-330.
- [8] Qian, J., et al., *Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries*. *Advanced Energy Materials*, 2018. **8**(17): p. 1702619.
- [9] Deng, L., et al., *Investigation of the Prussian Blue Analog Co₃ [Co (CN) ₆]₂ as an Anode Material for Nonaqueous Potassium-Ion Batteries*. *Advanced Materials*, 2018. **30**(31): p. 1802510.
- [10] Wang, B., et al., *Prussian blue analogs for rechargeable batteries*. *iScience*, 2018. **3**: p. 110-133.
- [11] Hurlbutt, K., et al., *Prussian Blue Analogs as Battery Materials*. *Joule*, 2018. **2**(10): p. 1950-1960.
- [12] Coleby, L.J.M., *A history of Prussian blue*. *Annals of Science*, 1939. **4**(2): p. 206-211.
- [13] Wissenschaften, K.A.d., *Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum ex scriptis Societati Regiae Scientiarum exhibitis edita*. 1710.
- [14] Brown, J., *Observations and Experiments upon the Foregoing Preparation. By Mr. John Brown, Chymist, FRS*. *Philosophical Transactions*, 1724. **33**(381-391): p. 17-24.
- [15] Neff, V.D., *Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian Blue*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1978. **125**(6): p. 886-887.

- [16] Karyakin, A.A., *Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications*. Electroanalysis, 2001. **13**(10): p. 813-819.
- [17] de Tacconi, N.R., K. Rajeshwar, and R.O. Lezna, *Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications*. Chemistry of materials, 2003. **15**(16): p. 3046-3062.
- [18] Zhou, P., et al., *Fabrication, Structure, and Magnetic Properties of Highly Ordered Prussian Blue Nanowire Arrays*. Nano Letters, 2002. **2**(8): p. 845-847.
- [19] Sato, O., et al., *Electric-Field-Induced Conductance Switching in FeCo Prussian Blue Analogues*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(41): p. 13176-13177.
- [20] Herren, F., et al., *Neutron diffraction study of Prussian Blue, Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O. Location of water molecules and long-range magnetic order*. Inorganic Chemistry, 1980. **19**(4): p. 956-959.
- [21] Keggin, J. and F. Miles, *Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds*. Nature, 1936. **137**(7): p. 577-578.
- [22] Agrisuelas, J., et al., *About the Insoluble to the Soluble Prussian Blue Transformation*. ECS Transactions, 2009. **16**(28): p. 23-36.
- [23] Skraup, Z.H., *Zur Kenntniss der Eisencyanverbindungen*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1877. **186**(2-3): p. 371-388.
- [24] Davidson, D. and L.A. Welo, *The Nature of Prussian Blue*. The Journal of Physical Chemistry, 1928. **32**(8): p. 1191-1196.
- [25] Pasta, M., et al., *A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for grid-scale energy storage*. Nature communications, 2012. **3**: p. 1149.
- [26] You, Y., et al., *High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(5): p. 1643-1647.
- [27] Wu, X.y., et al., *Energetic Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Battery Based on Na₂CuFe(CN)₆-NaTi₂(PO₄)₃ Intercalation Chemistry*. ChemSusChem, 2014. **7**(2): p. 407-411.
- [28] Eftekhari, A., *Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode*. Journal of Power Sources, 2004. **126**(1): p. 221-228.
- [29] Luo, M., et al., *A novel interlocked Prussian blue/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015. **19**(6): p. 1621-1631.
- [30] Baggio, B.F., *Síntese eletroquímica de azul da prússia por varredura cíclica de potencial*, in PPGMat. 2014, UFSC: Florianópolis. p. 90.
- [31] Reis, R.M., *Filmes de azul da prússia sobre ITO: estudos de pós-tratamento e estabilidade frente diferentes pHs e diferentes compostos*

- fosfatados*, in Instituto de Química de São Carlos. 2008, USP: São Carlos. p. 76.
- [32] Hahn, T., U. Shmueli, and J.W. Arthur, *International tables for crystallography*. Vol. 1. 1983: Reidel Dordrecht.
- [33] Ganguli, S. and M. Bhattacharya, *Studies of different hydrated forms of Prussian Blue*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1983. **79**(7): p. 1513-1522.
- [34] Bal, B., S. Ganguli, and M. Bhattacharya, *Bonding of water molecules in Prussian Blue. A differential thermal analysis and nuclear magnetic resonance study*. The Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(20): p. 4575-4577.
- [35] García-Jareño, J.J., et al., *The role of potassium and hydrogen ions in the Prussian Blue \rightleftharpoons Everitt's Salt process*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(2): p. 395-405.
- [36] Yang, D., et al., *Prussian blue without coordinated water as a superior cathode for sodium-ion batteries*. Chemical Communications, 2015. **51**(38): p. 8181-8184.
- [37] Song, J., et al., *Removal of interstitial H₂O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(7): p. 2658-2664.
- [38] Mortimer, R.J. and D.R. Rosseinsky, *Iron hexacyanoferrate films: spectroelectrochemical distinction and electrodeposition sequence of soluble'(K⁺-containing) and insoluble'(K⁺-free) Prussian Blue, and composition changes in polyelectrochromic switching*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1984(9): p. 2059-2062.
- [39] Itaya, K., T. Ataka, and S. Toshima, *Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 1982. **104**(18): p. 4767-4772.
- [40] Itaya, K., I. Uchida, and V.D. Neff, *Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues*. Accounts of Chemical Research, 1986. **19**(6): p. 162-168.
- [41] Pasa, A. and M. Munford, *Electrodeposition—Encyclopedia of Chemical Processing*. 2006, New York: Dekker Encyclopedias.
- [42] Munford, M.L., *Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício nanocristalino*. 2002.
- [43] Maestre, M.S., et al., *Use of cyclic voltammetry for studying two-dimensional phase transitions: Behaviour at low scan rates*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **373**(1-2): p. 31-37.
- [44] Andrienko, D., *Cyclic voltammetry*. John Wiley & Sons publication, New York, 2008: p. 3-12.

- [45] Wang, B., et al., *Slow scan voltammetry for diffusion-controlled currents in sodium alginate solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **700**: p. 60-64.
- [46] Pletcher, D., et al., *Instrumental methods in electrochemistry*. 2001: Elsevier.
- [47] Larminie, J., A. Dicks, and M.S. McDonald, *Fuel cell systems explained*. Vol. 2. 2003: J. Wiley Chichester, UK.
- [48] Jayalakshmi, M. and K. Balasubramanian, *Simple capacitors to supercapacitors-an overview*. Int. J. Electrochem. Sci, 2008. **3**(11): p. 1196-1217.
- [49] González, A., et al., *Review on supercapacitors: technologies and materials*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **58**: p. 1189-1206.
- [50] Kim, J.G., et al., *A review of lithium and non-lithium based solid state batteries*. Journal of Power Sources, 2015. **282**: p. 299-322.
- [51] Volta, A., *On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, FRS Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. KBPRS*. Philosophical transactions of the Royal Society of London, 1800: p. 403-431.
- [52] Daniell, J.F., *An introduction to the study of chemical philosophy*. 1839.
- [53] Scrosati, B., *History of lithium batteries*. Journal of solid state electrochemistry, 2011. **15**(7-8): p. 1623-1630.
- [54] Yoshino, A., K. Sanechika, and T. Nakajima, *Secondary battery*. 1987, Google Patents.
- [55] Goodenough, J.B. and K.-S. Park, *The Li-ion rechargeable battery: a perspective*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(4): p. 1167-1176.
- [56] Chan, C.K., et al., *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nature nanotechnology, 2008. **3**(1): p. 31-35.
- [57] Boukamp, B., G. Lesh, and R. Huggins, *All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix*. Journal of The Electrochemical Society, 1981. **128**(4): p. 725-729.
- [58] Zaghbi, K., et al., *Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(8): p. 3949-3954.
- [59] Zaghbi, K., et al., *Advanced electrodes for high power Li-ion batteries*. Materials, 2013. **6**(3): p. 1028-1049.
- [60] Abraham, K. and Z. Jiang, *A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(1): p. 1-5.

- [61] Ahn, C.-h., et al., *Enhanced cycle stability of hybrid Li-air batteries with carbon nanofiber grown on carbon black*. RSC Advances, 2016. **6**(78): p. 74195-74200.
- [62] Christensen, J., et al., *A critical review of Li/air batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. **159**(2): p. R1-R30.
- [63] Balaish, M., A. Kraytsberg, and Y. Ein-Eli, *A critical review on lithium-air battery electrolytes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(7): p. 2801-2822.
- [64] Son, I.H., et al., *Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density*. Nature communications, 2015. **6**: p. 7393.
- [65] Samsung. [Infographic] *Galaxy Note7: What We Discovered*. 2017 Jul 2017]; Available from: <https://news.samsung.com/global/infographic-galaxy-note7-what-we-discovered>.
- [66] Chen, Z., et al., *Fast and reversible thermoresponsive polymer switching materials for safer batteries*. Nature Energy, 2016. **1**: p. 15009.
- [67] Long, L., et al., *Polymer electrolytes for lithium polymer batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(26): p. 10038-10069.
- [68] Franco, J.R., *Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel*, in *Física 2014*, UFV: Viçosa.
- [69] Lu, M., *Supercapacitors: materials, systems and applications*. 2013: John Wiley & Sons.
- [70] Sharma, K., A. Arora, and S. Tripathi, *Review of supercapacitors: Materials and devices*. Journal of Energy Storage, 2019. **21**: p. 801-825.
- [71] Wang, G., L. Zhang, and J. Zhang, *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 797-828.
- [72] Vangari, M., T. Pryor, and L. Jiang, *Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods*. Journal of Energy Engineering, 2013. **139**(2): p. 72-79.
- [73] Yu, Z., et al., *Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(3): p. 702-730.
- [74] Alamini, M., et al., *Normal versus anomalous roughening in electrodeposited Prussian Blue layers*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(12): p. 1455-1458.
- [75] Lundgren, C.A. and R.W. Murray, *Observations on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry*. Inorganic Chemistry, 1988. **27**(5): p. 933-939.

- [76] Zadroncki, M., P.K. Wrona, and Z. Galus, *Study of growth and the electrochemical behavior of Prussian blue films using electrochemical quartz crystal microbalance*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(2): p. 620-627.
- [77] Yagi, S., et al., *EQCM analysis of redox behavior of Prussian blue in a lithium battery electrolyte*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(21): p. 8041-8047.
- [78] Hitachi, *Let's familiarize with the SEM*. 2009, Tokyo: Hitachi High-Tecnology Corporation.
- [79] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 2004: Wiley.
- [80] Moretti, G. and C. Gervais, *Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue*. Journal of Raman Spectroscopy, 2018. **49**(7): p. 1198-1204.
- [81] Buttry, D.A. and M.D. Ward, *Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance*. Chemical Reviews, 1992. **92**(6): p. 1355-1379.
- [82] Prime, R.B., et al., *Thermogravimetric analysis (TGA)*. Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications, 2009: p. 241-317.
- [83] Broido, A., *A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data*. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1969. **7**(10): p. 1761-1773.
- [84] Zoski, C.G., *Handbook of electrochemistry*. 2006: Elsevier.
- [85] Bard, A.J., et al., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. 1980: wiley New York.
- [86] Itaya, K., H. Akahoshi, and S. Toshima, *Electrochemistry of Prussian Blue modified electrodes: an electrochemical preparation method*. Journal of the Electrochemical Society, 1982. **129**(7): p. 1498-1500.
- [87] Lin, C.-L. and K.-C. Ho, *A study on the deposition efficiency, porosity and redox behavior of Prussian blue thin films using an EQCM*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. **524-525**: p. 286-293.
- [88] Feldman, B.J. and R.W. Murray, *Electron diffusion in wet and dry Prussian blue films on interdigitated array electrodes*. Inorganic Chemistry, 1987. **26**(11): p. 1702-1708.
- [89] García-Jareño, J.J., et al., *Study of Prussian Blue (PB) films by ac-electrogravimetry: influence of PB morphology on ions movement*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(22): p. 3765-3776.
- [90] Kaneko, M. and T. Okada, *A secondary battery composed of multilayer Prussian Blue and its reaction characteristics*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1988. **255**(1): p. 45-52.

- [91] Grandjean, F., L. Samain, and G.J. Long, *Characterization and utilization of Prussian blue and its pigments*. Dalton Transactions, 2016. **45**(45): p. 18018-18044.
- [92] Reguera, E., et al., *Mössbauer and infrared spectroscopic studies of novel mixed valence states in cobaltous ferrocyanides and ferricyanides*. Hyperfine Interactions, 1990. **53**(1-4): p. 391-395.
- [93] Bleuzen, A., et al., *Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian blue analogues $CI_x Co_4 [Fe(CN)_6]_y$ ($CI =$ alkali cation). 1. Conditions to observe the phenomenon*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(28): p. 6648-6652.
- [94] Kettle, S.F., et al., *The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: the $\nu(CN)$ infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(11): p. 2006-2014.
- [95] Jeerage, K.M., W.A. Steen, and D.T. Schwartz, *Correlating nanoscale structure with ion intercalation in electrodeposited nickel hexacyanoferrate thin films*. Chemistry of materials, 2002. **14**(2): p. 530-535.
- [96] Nossol, E. and A.J.G. Zarbin, *Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(5): p. 1824-1833.
- [97] You, Y., et al., *Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries*. Nano research, 2015. **8**(1): p. 117-128.
- [98] Hong, Z. and S.A. Asher, *Dependence of Raman and resonance Raman intensities on sample self-absorption*. Applied spectroscopy, 2015. **69**(1): p. 75-83.
- [99] Piernas-Muñoz, M.J., et al., *Higher voltage plateau cubic Prussian White for Na-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **324**: p. 766-773.
- [100] Wang, L., et al., *Rhombohedral Prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(7): p. 2548-2554.
- [101] Weidinger, D., G.M. Sando, and J.C. Owrutsky, *Vibrational dynamics of metal cyanides*. Chemical Physics Letters, 2010. **489**(4-6): p. 169-174.
- [102] Moritomo, Y., et al., *Doping-Induced Structural Phase Transition in $Na_{1-x} Co [Fe(CN)_6]_{0.902} \cdot 9H_2O$* . Journal of the Physical Society of Japan, 2009. **78**(7): p. 074602.
- [103] Matsuda, T., J. Kim, and Y. Moritomo, *Symmetry switch of cobalt ferrocyanide framework by alkaline cation exchange*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(35): p. 12206-12207.

- [104] Kahlert, H., et al., *On the determination of the diffusion coefficients of electrons and of potassium ions in copper (II) hexacyanoferrate (II) composite electrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(44): p. 8757-8765.
- [105] Lobo, V.M., A.C. Ribeiro, and L.M. Verissimo, *Diffusion coefficients in aqueous solutions of potassium chloride at high and low concentrations*. Journal of molecular liquids, 1998. **78**(1-2): p. 139-149.
- [106] Engel, D. and E. Grabner, *Copper Hexacyanoferrate-Modified Glassy Carbon: A Novel Type of Potassium-Selective Electrode*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1985. **89**(9): p. 982-986.
- [107] Prosini, P.P., et al., *Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄*. Solid State Ionics, 2002. **148**(1): p. 45-51.
- [108] Pyykkö, P. and M. Atsumi, *Molecular single-bond covalent radii for elements I–118*. Chemistry—A European Journal, 2009. **15**(1): p. 186-197.
- [109] Guinebretière, R., *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. 2013: John Wiley & Sons.