



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Arianna Manuela Salazar Velásquez

Intercalação de K^+ em Azul da Prússia

Florianópolis

2023

Arianna Manuela Salazar Velásquez

Intercalação de K^+ em Azul da Prússia

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof^a. Cristiani Campos Plá Cid;

Coorientador: Prof. André Avelino Pasa

Florianópolis

2023

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

Velásquez , Arianna Manuela Salazar

Intercalação de K⁺ em Azul da Prússia / Arianna Manuela Salazar Velásquez ; orientadora, Cristiani Campos Plá Cid, coorientadora, André Avelino Pasa, 2023.

75 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Física. 2. Azul da Prússia. 3. Filmes Finos. 4. Eletrodeposição. 5. Intercalação de íons. I. Plá Cid, Cristiani Campos . II. Pasa, André Avelino . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Física. IV. Título.

Arianna Manuela Salazar Velásquez

Intercalação de K⁺ em Azul da Prússia

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 03 de março de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa Cristiani Campos Plá Cid, Dra.
(Orientadora) - UFSC/FSC

Prof. Dr. Valderes Drago, Dr
(membro titular) - UFSC/FSC

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso, Dr
(membro externo) - UFSC/ PPGMAT

Certificamos que esta é a versão **original** e **final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Física.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Profa Cristiani Campos Plá Cid, Dra
Orientadora

Florianópolis, 2023

AGRADECIMENTOS

Devemos reconhecer que não conquistamos nada sozinhos. Por todas as fases da nossa vida sempre temos pessoas que nos dão apoio nos momentos bons e ruins. Por este motivo devemos agradecer aquelas que nos ajudaram a conquistar os nossos objetivos.

Desta forma, gostaria de agradecer a minha orientadora Profa. Cristiani Campos Plá Cid e ao meu coorientador Prof. André Avelino Pasa por me ensinar e conduzir durante toda a minha jornada de estudos, por sua paciência e dedicação. Obrigado por acreditar no meu potencial e neste projeto.

À UFSC junto com o PPGFSC pela possibilidade de realizar um curso de pós-graduação gratuito e de qualidade, e à Capes pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos de laboratório, com quem tive o privilégio de conhecer, conviver e trocar experiências: Herica Cipriano, William Bassoli, Andres Pardo, Jose Romão, Alexandro Linhares, Paloma Boeck, Maria Victoria Issler, Felipe Backendorf. E em especial aos meus amigos mais antigos: Kaio Jose Monteiro, Pamela Eduarda, Karen Moraes, Bruna Garcia, Mila Braga e Camillo Rabelo por me incentivar mesmo a distância.

Aos meus sogros por terem me recebido como uma filha, me fazendo sentir acolhida em família, mesmo longe de casa. Aos meus pais Profa. Dra. Marta Edith Velásquez e Prof. Dr. Carlos Alejandro Salazar por me ensinarem o sentido da vida. Pelo amor, apoio, puxões de orelha, carinho, compreensão e orgulho a mim depositados. Sou grata pela educação, disciplina e exemplos, os quais me fizeram almejar o conhecimento e o aprendizado como maior bem que posso possuir.

Por último, mas não menos importante, à família que eu construí, meu marido Luiz Gustavo Schroeder Bez que me incentivou, acreditou e me deu amor nas horas mais difíceis durante este período. E em especial minha filha, Maria Luiza Salazar Bez, minha razão de viver, que foi mais uma aluna da “pós” mesmo dentro da minha barriginha, obrigada pela parceria.

RESUMO

O Hexacianoferrato de Ferro ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), conhecido como Azul da Prússia (PB), é um material que apresenta propriedades físicas que o tornam promissor para aplicação em eletrodos de baterias. O PB é conhecido pela estabilidade química, não toxicidade e baixo custo de produção, e por apresentar uma estrutura cristalina com parâmetro de rede da ordem de 10 Å, acomoda facilmente íons em seu interstício cristalino, estratégia interessante para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. Neste trabalho, filmes finos de PB foram crescidos usando a técnica de eletrodeposição, e uma bateria eletroquímica foi simulada a fim de estudar o impacto do processo de entrada e saída de íons de potássio (K^+) na estrutura cristalina. Caracterizações foram realizadas nas amostras antes e após os testes de bateria: estrutura cristalina, morfologia, composição química e propriedades óticas. Os resultados revelam que o material produzido apresenta morfologia cúbica, estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) com parâmetro de rede de 10,21 Å e orientação preferencial [200], além de ser um semicondutor com gap direto. Após os ensaios da bateria foi observada uma diminuição no parâmetro de rede em 0,79 % na inserção de íons, e 1,89 % de aumento na retirada de íons, sem alteração significativa na estrutura cristalina, sugerindo um processo de intercalação de íons na rede original. Caracterizações feitas através da espectroscopia Raman entre os testes de carga e descarga indica que os ensaios que finalizam com o processo de carga são os mais estáveis.

Palavras-chave: Azul da Prússia, Hexacianoferrato de Ferro, Eletrodeposição, Bateria, Intercalação de íons, filmes finos

ABSTRACT

Iron Hexacyanoferrate ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), known as Prussian Blue (PB), is a material that presents physical properties that make it promising for application in battery electrodes. PB is known for its chemical stability, non-toxicity and low production cost, and for having a crystalline structure with a lattice parameter of the order of 10 \AA , it easily accommodates ions in its crystalline interstice, an interesting strategy for applications in energy storage devices. In this work, PB thin films were grown using the electrodeposition technique, and an electrochemical battery was simulated in order to study the impact of the insertion and extraction process of potassium ions (K^+) on the crystalline structure. Characterizations were performed on the samples before and after the battery tests: crystalline structure, morphology, chemical composition and optical properties. The results reveal that the material produced has a cubic morphology, face-centered cubic crystal structure (FCC) with a lattice parameter of 10.21 \AA and preferential orientation [200], in addition to being a semiconductor with a direct gap. After the battery tests, a decrease in the lattice parameter of 0.79% was observed in the insertion of ions, and a 1.89% increase in the extraction of ions, without significant alteration in the crystalline structure, suggesting a process of intercalation of ions in the battery. original network. Characterizations made through Raman spectroscopy between the charge and discharge tests indicate that the tests that end with the charge process are the most stable.

Keywords: Prussian Blue, Iron Hexacyanoferrate, Electrodeposition, Battery, Ion intercalation, Thin Films

Lista de Figuras

Figura 1- Estrutura cristalina do Azul da Prússia insolúvel (Fe^{2+} vermelho, Fe^{3+} azul). Fonte: adaptado de Keggin e Miles [6].	17
Figura 2- Arranjo experimental de uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo o potenciostato, eletrodo de trabalho (Working Electrode - WE), eletrodo de referência (Reference electrode - RE), contra eletrodo (Counter-Electrode - CE) e eletrólito. (Fonte: Autor)	19
Figura 3- Voltametria cíclica de 6mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em 1M KNO_3 . (Fonte: Kissinger & Heineman, adaptado) [37].	20
Figura 4- Voltametria cíclica do Azul da Prússia e seus derivados juntamente com imagens óticas dos filmes formados (substrato de ouro). (Fonte: Adaptado de Karyakin, Electrochemistry [39]; Imagem do Branco da Prússia cedida por Alexandro Amorim Linhares- LFFS)	21
Figura 5- Ilustração do funcionamento de uma bateria de Lítio: processo de carga e descarga. (Fonte: Autor)	24
Figura 6- Gráfico de potencial versus tempo: crescente associado ao processo de entrada de íons de K^+ na estrutura do PB; decrescente associada à saída dos íons da estrutura. (Fonte: Autor)	25
Figura 7- Representação do substrato utilizado como eletrodo de trabalho. Fonte: Autor	27
Figura 8- Esquema do eletrodo de trabalho. Fonte: Autor	28
Figura 9- Imagem do aparato experimental. Fio preto com ponta azul conectado ao contra eletrodo de Platina; Fio vermelho conectado ao eletrodo de trabalho; Fio preto conectado ao eletrodo de referência; Béquer contendo a solução do Azul da Prússia. (Fonte: Autor)	29
Figura 10- Esquema experimental de célula eletroquímica para os testes de bateria, contendo o eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE), contra eletrodo (CE), eletrólito e o potenciostato. (Fonte: Autor)	30
Figura 11- Visão geométrica da Lei de Bragg [52]	32
Figura 12- Esquema do espalhamento do feixe de luz monocromático. (Fonte: Autor)	34
Figura 13- Curvas de voltametria cíclica em eletrólito padrão (Seção 3.1.1) usado para crescimento de filmes de PB, em substrato de Au (10 ciclos).	37
Figura 14- Transientes de corrente para diferentes amostras (identificação m51a m63), potencial deposição de +0,30V com 10mC de carga.	38
Figura 15- Medida de espessura usando a técnica de perfilometria óptica das amostras do estudo referente a região próxima do centro.	39

Figura 16- Imagens de MEV: morfologia dos filmes de PB/Au, + 0,30 V, carga de 10 mC: a) magnificação de 10.000x juntamente da imagem ótica do filme como depositado a esquerda e b) magnificação de 20.000x.....	40
Figura 17- Gráfico do percentual atômico para Fe e K, considerando apenas estes elementos, para amostras de Azul da Prússia (PB) como depositadas (+0,30 V e 10mC de carga) -----	41
Figura 18- a) Difrátograma do filme fino depositado à +0.30 V e carga de 10 mC. Os picos foram identificados com o padrão ICSD #23102 b) Ilustração do plano (200) na estrutura teórica do Azul da Prússia.....	43
Figura 19- Resultado do refinamento usando o MR com valor obtido de $\chi^2 = 4,788$ e $wRp = 0,1526$	44
Figura 20- Espectro Raman para o filme fino de Azul da Prússia como depositado a +0,30V com 10mC de carga, com o pico de modo vibracional principal observado em 2154cm^{-1} relacionado aos íons de Fe^{+3} assim como o pico 2085 cm^{-1} , e o pico $2123,3\text{ cm}^{-1}$ característico da vibração de estiramento ânion CN^-	45
Figura 21- Gráfico de Kubelka-Munk com a extrapolação das regiões lineares e as respectivas transições em 1,52 e 2,35 eV.....	46
Figura 22- Processo de descarga da bateria de íon potássio, resultando na entrada de íons na estrutura cristalina do PB. Ao lado esquerdo, uma imagem ótica do filme após este processo -----	48
Figura 23- Processo de carga da bateria de íon potássio. Ao lado esquerdo, uma imagem ótica do filme após o processo.....	49
Figura 24- Processo de descarga e carga para a bateria de íon de potássio. Resultando na entrada e saída dos íons de K^+ respectivamente. Ao lado esquerdo está inserida a imagem ótica do filme depois deste processo.....	50
Figura 25- Processo de carga e descarga do dispositivo. Em cima, do lado esquerdo, está ilustrada a imagem ótica do filme assim que o teste foi concluído-----	51
Figura 26- Comparação entre as superfícies do filme de Azul da Prússia da amostra m53 a) antes e b) depois do teste de descarga.....	53
Figura 27- Comparação entre as superfícies do filme de Azul da Prússia da amostra m61 a) antes e b) depois do teste de carga.....	54
Figura 28- Comparação entre as superfícies do filme de Azul da Prússia da amostra m58 a) antes e b) depois do teste de descarga e carga.....	54
Figura 29- Comparação entre as superfícies do filme de Azul da Prússia da amostra m59 a) antes e b) depois do teste de carga e descarga.....	55

Figura 30- Padrões de DRX a) da amostra representativa do ângulo total e b) das amostras submetidas a testes de baterias dentro da região de interesse; i) PB- Como depositada, ii) m61- Carga, iii) m53- Descarga, iv) m58- Descarga/Carga e v) m59- Carga/Descarga -----	56
Figura 31- Difrátogramas da amostra m53 a) comparação entre o antes e depois do teste de bateria; b) Refinamento MR da amostra m53 após a inserção de K^+ . Inset: célula unitária que exemplifica a intercalação de K^+ na rede do Azul da Prússia. Figura obtida a partir do Software Vesta. (Fonte: Autor) -----	57
Figura 32- Difrátogramas da amostra m58 a) comparação entre o antes e depois do teste de bateria; b) Refinamento MR da amostra m58 após a inserção e retirada de K^+ -----	59
Figura 33- Difrátogramas da amostra m59 a) comparação entre o antes e depois do teste de bateria; b) Refinamento MR da amostra m59 após a retirada e inserção de K^+ -----	60
Figura 34- Difrátogramas da amostra m61 a) comparação entre o antes e depois do teste de bateria; b) Refinamento MR da amostra m61 após a retirada de K^+ -----	61
Figura 35- Plano de difração (200) para as amostras Como Depositada (em preto), m53- Entrada (em azul) e m61- Saída (em laranja), e b) os respectivos volumes de célula unitária. (Fonte: Autor)	62
Figura 36- Espectros das amostras após o teste de baterias sendo a sequência Pb- Como depositado, m61-Carga, m53- Descarga, m58- Descarga/Carga e m59- Carga/Descarga -----	63
Figura 37- Espectros de Raman deconvoluídos para as amostras após os testes de baterias: a) carga (saída de íons), b) descarga (entrada de íons), c) descarga e carga (entrada e saída de íons) e d) carga e descargada (saída e entrada de íons).-----	64
Figura 38- Espectros calculados para as amostras como depositadas de Azul da Prússia a) m53, b) m58, c) m59 e d) m61.-----	65
Figura 39- Plot de Kubelka-Munk para as amostras a) m53 b) m58, c) m59 e d) m61 após os testes de bateria-----	66

Lista de Tabelas

Tabela 1- Comparação entre os dispositivos de armazenamento de energia: capacitor, supercapacitor e bateria. (Fonte: Pandolfo; Hollenkamp, 2006 [44]) -----	23
Tabela 2- Denominação dos processos que serão abordados -----	24
Tabela 3- Media dos valores de espessura dos filmes considerados -----	39
Tabela 4- Valores de percentual atômico para os elementos C, N, O, K e Fe -----	41
Tabela 5- Valores percentuais para ferro e potássio e para ferro, potássio, carbono, nitrogênio e oxigênio antes e depois dos testes de descarga, carga, descarga-carga e carga-descarga-----	52
Tabela 6- Comparação dos valores de volume de células unitária para cada processo-----	62
Tabela 7- Valores de gap ótico para as amostras antes do teste de bateria -----	65
Tabela 8- Valores encontrados para os gaps das amostras antes e depois do teste de bateria -----	66

Lista de abreviaturas e siglas

PIBS	Baterias de íon potássio, do inglês, <i>Potassium Ion Batteries</i>
PB	Azul da Prússia, do inglês, <i>Prussian Blue</i>
PBAs	Análogos do Azul da Prússia ()
LIBs	Baterias de íon lítio, do inglês, <i>Lithium-ion Batteries</i>
WE	Eletrodo de trabalho, do inglês, <i>Working Electrode</i>
CE	Contra eletrodo, do inglês, <i>Counter Electrode</i>
RE	Eletrodo de referência, do inglês, <i>Reference electrode</i>
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio, do inglês, <i>Standard Hydrogen Electrode</i>
SCE	Eletrodo de calomelano saturado, do inglês, <i>Saturated Calomel Electrode</i>
CV	Voltametria Cíclica, do inglês, <i>Cyclic Voltammetry</i>
PW	Branco da Prússia, do inglês, <i>Prussian White</i>
LFFS	Laboratório de Filmes Finos e Superfícies
LAMPEF	Laboratório de Multiusuário de Pesquisas Física
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios X
MR	Método Rietveld
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia, do inglês, <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>

Sumário

1.	Introdução.....	15
1.1.	Objetivos	16
1.1.1.	Objetivos específicos:.....	16
2.	Fundamentação Teórica	17
2.1.	Azul da Prússia	17
2.2.	Eletrodeposição	18
2.3.	Voltametria Cíclica.....	20
2.4.	Eletroquímica dos filmes finos de PB	22
2.5.	Materiais para armazenamento de energia	23
2.6.	Bateria – via eletroquímica.....	24
2.7.	Bateria: íons de Potássio em PB.....	26
3.	Metodologia.....	28
3.1.	Preparação dos filmes.....	28
3.1.1.	Eletrólito.....	29
3.1.2.	Eletrodeposição dos filmes finos de PB	29
3.2.	Testes de bateria	30
3.2.1.	Solução de Carga/Descarga.....	31
3.3.	Técnicas de caracterização	32
3.3.1.	Perfilometria.....	32
3.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
3.3.3.	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)	33
3.3.4.	Difração de Raios X	33
3.3.5.	Microespectroscopia Raman	34
3.3.6.	Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV- Vis)	35

4.	Resultados e discussões.....	37
4.1.	Caracterização do Azul da Prússia como depositado.....	37
4.2.	Caracterização do Azul da Prússia após ensaios de carga/descarga	48
4.2.1.	Caracterização morfológica e Composição química.....	52
4.2.2.	Caracterização da estrutura cristalina dos filmes após os testes de carga/descarga.....	56
4.2.3.	Espectroscopia Raman	63
4.2.4.	Análise do gap ótico	65
5.	Conclusões.....	68
6.	Referências	70

1. Introdução

Dispositivos de armazenamento de energia, denominados baterias, têm atraído a atenção da comunidade científica e tecnológica, visto que dominam o mercado de energia portátil aparecendo em diversos equipamentos, como celulares, câmeras e mais recentemente, veículos elétricos. E, seu princípio físico é descrito como um dispositivo que transforma em corrente elétrica, a energia desenvolvida numa reação química [1].

Dentre as baterias existentes, as de lítio se destacam por apresentarem boas características como alta capacidade de armazenamento e grande vida útil, sendo as mais empregadas atualmente [2]. Entretanto, devido à alta reatividade, alto custo e reservas naturais reduzidas da matéria prima, as baterias de íon potássio (*Potassium ion batteries* - PIBS) surgem como alternativa de baixo custo e menos prejudiciais ao meio ambiente. Ao estudá-las, cientistas observaram que apresentavam características comparáveis às baterias de lítio, como por exemplo a alta densidade de energia [3], originada a partir do potencial de redução do Potássio (K^+) [4]. Além das vantagens descritas acima, as baterias de potássio apresentam excelentes propriedades de acomodação dos íons em diferentes materiais eletroativos [5].

Descoberto por Heinrich Diesbach em 1704, o composto Azul da Prússia (*Prussian Blue* - PB) foi utilizado inicialmente como pigmento para tingir tecidos e, atualmente tem sido estudado por ser um material promissor para catodo em baterias de íon Potássio. Este composto apresenta estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede de $10,21\text{\AA}$ com grupo espacial Fm-3m e apresenta fórmula química, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Os íons metálicos de ferro estão ligados aos cianetos, com valência mista de Fe^{+3} e Fe^{+2} . Os compostos que são derivados do PB são conhecidos como análogos do Azul da Prússia (PBAs) e têm fórmula química geral $AM[M'(CN)_6]$, onde $A = Li, Na$ e K e M e $M' = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ e Cu [6].

Dentre os inúmeros materiais para o catodo de baterias, incluindo compostos polianiônicos [7] e materiais orgânicos [8], os PBAs se destacam por apresentarem uma estrutura aberta com vazios intersticiais que possibilitam rápida difusão e melhor acomodação dos íons metálicos, auxiliando no transporte [9] em eletrólitos aquosos para baterias de íons metálicos como Li^+ , Na^+ e K^+ [10]. São conhecidos também pelo baixo custo de produção, não toxicidade e adaptabilidade a indústria uma vez que, empregado em baterias recarregáveis apresentam alta energia específica e alta ciclabilidade (10^7 ciclos) com íons de K^+ [4].

Desta maneira, espera-se que o estudo do comportamento dos íons de K^+ no Azul da Prússia, como material do cátodo, promova um melhor entendimento de como se dá o processo de entrada e saída dos íons da rede cristalina para aplicação em baterias recarregáveis de íon potássio.

1.1. Objetivos

Esta pesquisa tem como objetivo geral estudar o processo de entrada e saída de íons de Potássio (K^+) da estrutura cristalina de filmes de Azul da Prússia (PB), correspondente a uma bateria eletroquímica.

1.1.1. Objetivos específicos:

- Compreender o processo de crescimento dos filmes de PB usando a técnica de eletrodeposição, assim como caracterizar a morfologia, estrutura cristalina, composição química dos filmes crescidos;
- Determinar o impacto do processo de saída e entrada de íons na morfologia, estrutura cristalina, propriedade ótica e composição química dos filmes, processo correspondente à carga e descargada “bateria eletroquímica”, respectivamente .

2. Fundamentação Teórica

2.1. Azul da Prússia

Considerado o primeiro composto coordenado sintético [11], foi reportado inicialmente pela revista “Philosophical Transactions of the Royal Society” pelo cientista John Woodward, o Azul da Prússia (PB) tem utilidade histórica no século 18 e 19 como pigmento, sendo usado por famosos pintores como o japonês Hokusai, van Gogh, Picasso e Wattey [12].

Além de pigmento, o composto foi aplicado como sensor eletroquímico para tratamento de diabetes [13] e usado na forma de mesoporos para tratamentos de câncer [14]. Apresenta também função de retirada de íons de cério em águas contaminadas [15][16] e mais atualmente este material é investigado como catodo no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia [17][18] [19][20][21,22].

Dentre os dispositivos de armazenamento de energia, os mais disseminados e estudados são as baterias de íon lítio (*Lithium-ion Batteries* - LIBs) devido aos altos valores de energia específica (150 Wh/Kg), eficiência (99 %) e ciclo de vida (até 10^3 ciclos) [23]. Entretanto, com o propósito de buscar uma alternativa de menor custo de produção e aplicar processos ambientalmente mais sustentáveis, as baterias de íon sódio (*Sodium-ion Batteries* – SIB's) [24] e íon potássio (*Potassium-ion Batteries* - PIBs) [25,26] receberam bastante atenção pela comunidade científica.

Por apresentar uma estrutura do tipo “open framework”, o Azul da Prússia (PB) tem sido estudado como material catódico empregado como candidato promissor para PIBs [27,28]. Este tipo de estrutura facilita a acomodação dos íons dentro da rede devido aos vazios intersticiais, o que ajuda no transporte e o alcance de uma baixa deformação estrutural. Conhecido por ser um composto de valência mista, o PB apresenta estrutura típica da família dos hexacianometalato de metais, com fórmula genérica $M_k^A[M^B(CN)_6]$, onde M^A e M^B são metais de transição com diferentes valores de oxidação [29].

Aproveitando sua natureza de valência mista e estrutura aberta, o Azul da Prússia permite múltiplas modificações de sua composição química sem quebrar a estrutura cristalina geral do sistema cristalino. Essas mudanças, que incluem tanto modificações substitucionais quanto intersticiais, levam a uma série de novos compostos, chamados de análogos do Azul da Prússia (*Prussian Blue Analogs* - PBA). Estes apresentam uma fórmula geral de $AM[M'(CN)_6] n \cdot H_2O$ onde A são os metais alcalinos, M e M' os metais de transição que se cristalizam de maneira alternada como M(II) e M(III), localizados em na rede cúbica de face centrada [30].

Em específico, o Azul da Prússia é conhecido cientificamente como Hexacianoferrato (II) de Ferro (III) e tem fórmula química $Fe_4^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]_3$. Sua estrutura cristalina foi descrita pela primeira vez por Keggin and Miles [6], como uma matriz cúbica onde suas arestas são formadas por ligações do tipo

$\text{Fe}^{2+}\text{-C}\equiv\text{N-Fe}^{3+}$ com seis grupos ciano ligados a cada íon de Fe, correspondendo a uma célula unitária cúbica de face centrada com parâmetro de rede 10,21 Å.

São conhecidas duas formas de Azul da Prússia (PB), as chamadas “insolúvel” – $\text{Fe}_4^{+3}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$ e a “solúvel” $\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$ [29] sendo a última com pelo menos dois íons por célula unitária de K^+ nos interstícios da rede cristalina. O termo “solúvel” foi adotado apenas por questões históricas e inventado pelos comerciantes de tintas, não possuindo nenhuma conotação química. A representação da rede cristalina do PB insolúvel é ilustrada na Figura 1 abaixo.

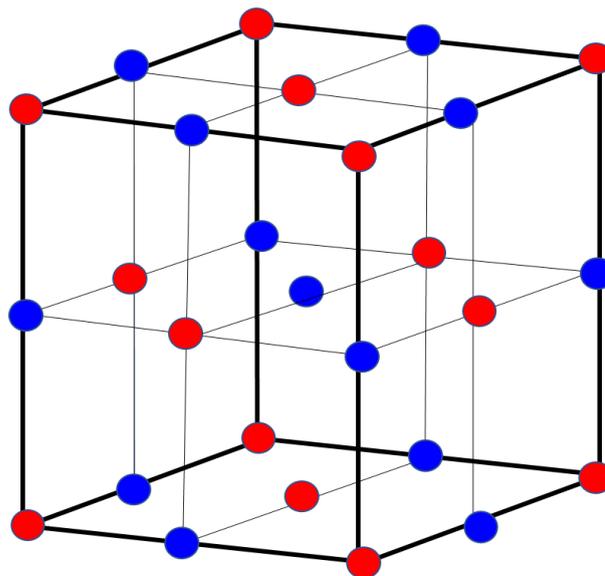


Figura 1- Estrutura cristalina do Azul da Prússia insolúvel (Fe^{2+} vermelho, Fe^{3+} azul). Fonte: adaptado de Keggin e Miles [6].

Para obter este composto de valência mista pode-se recorrer a síntese química por métodos de co-precipitação [6][17,21]. Contudo, Liu et al, aplicaram este método para fabricar PBAs a base de ferro, e obtiveram uma fase cúbica com baixo teor de sódio resultando em nanopartículas com baixa cristalinidade [31].

Com base em um estudo feito por Neff [18], o PB forma uma camada eletroativa após a deposição eletroquímica na superfície de um eletrodo. O que despertou a atenção para o estudo deste composto utilizando esta técnica, que se tornou adequada para produzir filmes finos com baixo custo e alta reprodutibilidade [20,24,32].

2.2. Eletrodeposição

Historicamente, o método de eletrodeposição foi proposto em 1805 pelo professor Luigi V. Brugnatelli, quando eletrodepositou ouro na superfície de um substrato condutor, usando uma solução contendo ouro dissolvido. Com o desenvolvimento tecnológico ao longo dos anos, esta técnica

começou a ser empregada em diferentes materiais, a saber semicondutores, aplicados no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos [33].

A eletrodeposição refere-se ao processo de crescimento de filmes sobre superfícies condutoras ocorrendo através de reações químicas de oxidação ou redução [34]. Algumas vantagens de uso desta técnica destacam-se o alto controle de deposição, a não necessidade de altas temperaturas para fabricação e seu baixo custo.

A Figura 2 ilustra um esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos, conectados ao potenciostato, aparelho que controla a corrente ou potencial elétricos aplicados nos eletrodos. Com o uso deste equipamento é possível escolher o modo de deposição, sendo possível o modo potenciostático – potencial constante, modo galvanostático – corrente elétrica constante, e o modo potenciodinâmico – com varredura de potencial. Dentre estes, os estudos na literatura reportam mais o uso do modo potenciostático para o crescimento de filmes de PB [34].

A deposição do material ocorre mediante a passagem de corrente elétrica pelos eletrodos imersos no eletrólito - solução aquosa que contém íons positivos e negativos - dentro de uma célula eletroquímica. É necessário que três eletrodos estejam envolvidos no processo: i) Eletrodo de trabalho (*Working Electrode* - WE) onde será depositado o material e atua como cátodo, ii) Contra eletrodo (*Counter-Electrode* - CE) indispensável para fechar o circuito e atua como ânodo, iii) Eletrodo de referência (*Reference electrode* - RE) que mede o potencial que atua no WE e no CE de forma independente.

Em específico os eletrodos de referência foram desenvolvidos a fim de medir o potencial de meia célula, isto é, a medir a queda de potencial em cada eletrodo. Com este objetivo foi construído o eletrodo padrão de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode* - SHE) para ter um potencial padrão de medida, gerando assim uma comparação para os potenciais relativos das reações redox medidos com outros eletrodos de referência. Eletrodos de referência bastante utilizados em laboratório por serem mais práticos que o SHE são eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ - *Saturated Calomel Electrode* – SCE) e de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl).

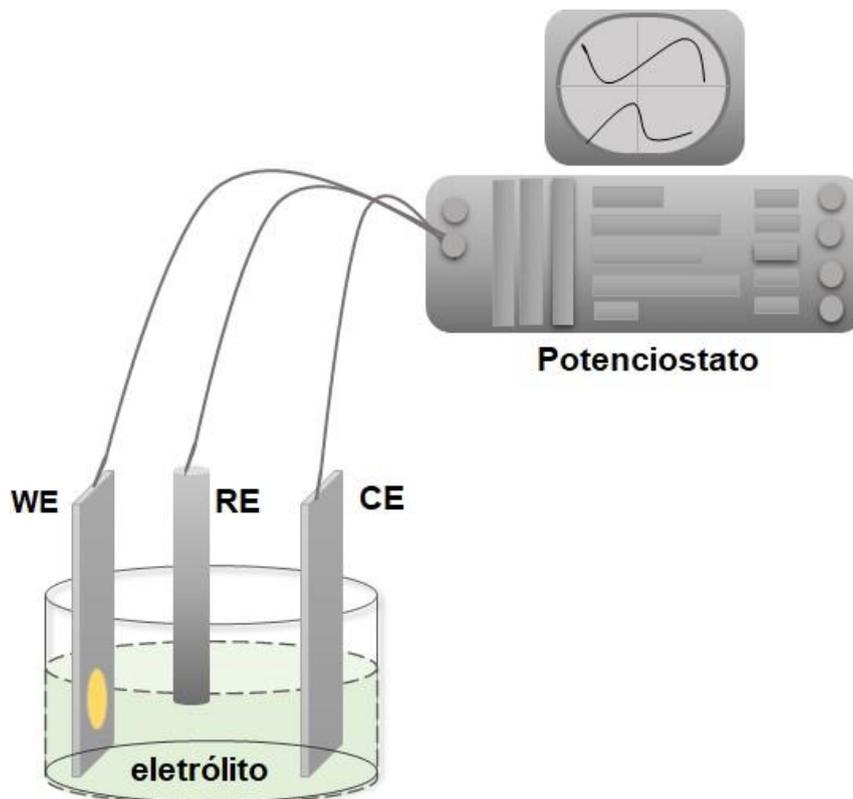


Figura 2- Arranjo experimental de uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo o potenciostato, eletrodo de trabalho (Working Electrode - WE), eletrodo de referência (Reference electrode - RE), contra eletrodo (Counter-Electrode - CE) e eletrólito. (Fonte: Autor)

Para descrever a deposição do material no eletrodo é necessário entender as reações químicas dentro da célula eletroquímica, mediante aplicação do valor de um potencial. Neste caso, considerando a reação que acontece no eletrodo de trabalho, ela pode ser descrita como $O + ne^- \leftrightarrow R$, onde O é o íon da espécie na forma oxidada e R, na forma reduzida. Esta reação é a mais importante para o processo de eletrodeposição. Processos paralelos também acontecem simultaneamente, como a eletrólise da água baseada na reação $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$ onde são doados dois elétrons para o anodo e que pode ser evitada utilizando eletrodos inertes como platina e carbono. Um importante fator a ser considerado é o controle do pH, visto que influencia a estrutura, como mostram estudos de deposição de multicamadas nanométricas de oxido de cobre [35].

2.3. Voltametria Cíclica

A técnica de Voltametria Cíclica (*Cyclic Voltammetry - CV*) pode ser empregada para entender e obter informações sobre o processo de crescimento de camadas eletrodepositadas, visto que permite medir valores de corrente elétrica em função do potencial aplicado no eletrodo de trabalho. A partir desta, é possível extrair algumas informações como por exemplo os potenciais onde ocorrem as reações

eletroquímicas e a cinética das reações de transferência de elétrons [36]. A Voltametria Cíclica baseia-se na aplicação de uma rampa de potencial no eletrodo de trabalho e na medida da corrente elétrica resultante entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo. Isto permite a análise da corrente elétrica nos regimes anódico (correntes negativas) e catódico (correntes positivas). A Figura 3 ilustra um exemplo de gráfico de CV realizado com uma solução contendo ferricianeto $K_3Fe(CN)_6$ e KNO_3 no qual o potencial é aplicado desde 0,80V e varrido até o potencial de -0,15V [37].

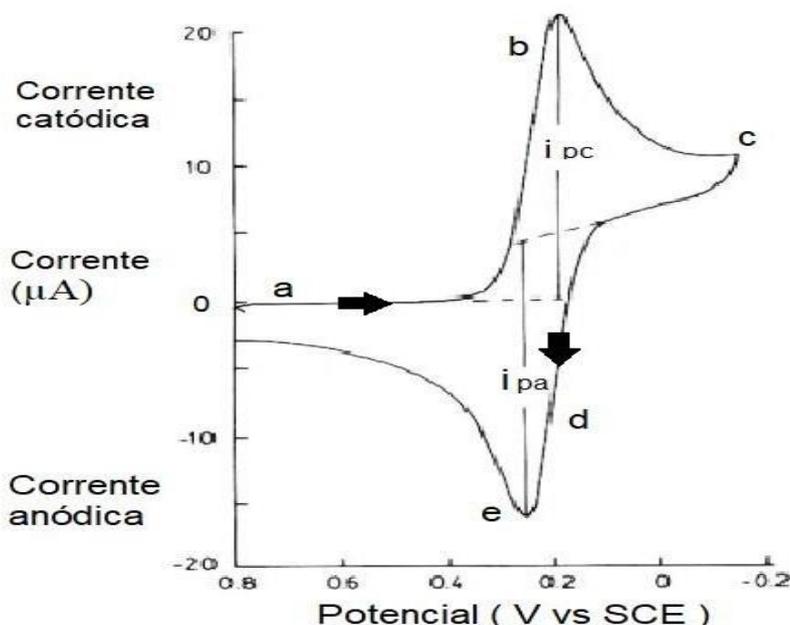


Figura 3- Voltametria cíclica de 6mM $K_3Fe(CN)_6$ em 1M KNO_3 . (Fonte: Kissinger & Heineman, adaptado) [37]

Na Figura 3, as letras destacadas descrevem a) ponto onde inicia a curva de potencial vs corrente; b) pico máximo de corrente catódica (i_{pc}); c) troca de direção de varredura; d) momento em que a corrente se torna anódica e por fim e) pico máximo de corrente anódica (i_{pa}). Em materiais como o Azul da Prússia (PB), os picos de corrente catódica estão associados a reação de oxidação e os picos de corrente anódica, referem-se às reações de redução, como veremos a seguir.

Existem três modos diferentes usados no crescimento de uma camada: 1. potenciostático: é aplicada corrente, mantendo constante o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência; 2. galvanostático: mantém a corrente constante entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo; por último, 3. o modo de deposição pulsada, quando o potencial é alternado entre dois valores assim como a corrente, variando como uma onda quadrada.

2.4. Eletroquímica dos filmes finos de PB

A Figura 4 ilustra um gráfico de voltametria cíclica típica para o Azul da Prússia (PB) e seus derivados. É possível ver que o intervalo de potencial aplicado variou entre 1,0 V e -0,2 V apresentando reações de oxidação e redução. Em potenciais menos positivos (~ 0,1 V) é possível ver um pico de redução relacionado a formação do Branco da Prússia (*Prussian White* – PW), conhecido por ser a forma reduzida do PB, apresentando fórmula química $K_4Fe_4[Fe(CN)_6]$, estados de oxidação do ferro passam de Fe^{+3}/Fe^{+2} para Fe^{+2}/Fe^{+2} além de seus depósitos serem caracterizados por uma coloração clara. Nesta reação ocorre a incorporação de 4 átomos de Potássio (K^+) no interstício da estrutura do PW, explicado por Mortimer & Rosseinsky [38] baseado na hipótese da manutenção da eletroneutralidade.

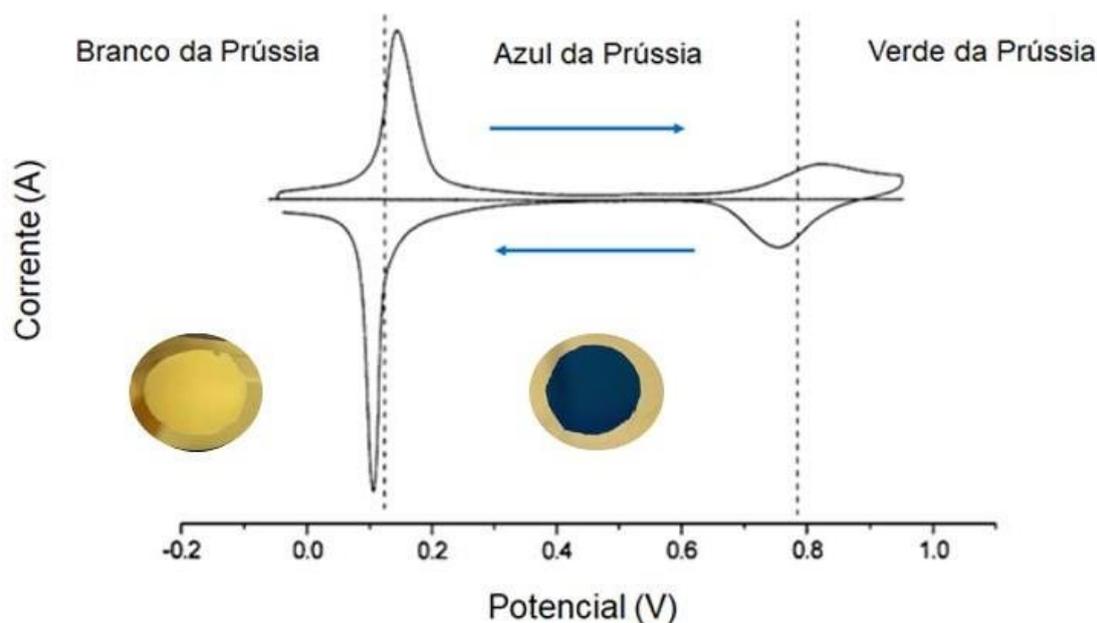
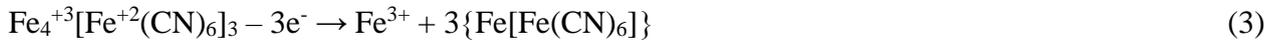


Figura 4- Voltametria cíclica do Azul da Prússia e seus derivados juntamente com imagens óticas dos filmes formados (substrato de ouro). (Fonte: Adaptado de Karyakin, Electrochemistry [39]; Imagem do Branco da Prússia cedida por Alexandro Amorim Linhares- LFFS)

Em potenciais mais positivos ($> 0,15$ V), é observado um pico de oxidação relacionado à formação do Azul da Prússia. Estruturalmente, acontece a desincorporação dos átomos de potássio que voltam para o eletrólito e, a alteração dos íons de valência do ferro de Fe^{+2}/Fe^{+2} para Fe^{+3}/Fe^{+2} , ou seja, a transformação do Branco da Prússia em Azul da Prússia.

A formação do Verde da Prússia, acontece em potenciais ainda mais altos (+ 0,90V) e é originada pela oxidação do PB contendo ambos os átomos de ferro no estado de oxidação Fe^{+3}/Fe^{+3} , apresentando

fórmula química $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Podemos descrever a formação dos compostos do Branco da Prússia (1), Azul da Prússia (2) [28] e Verde da Prússia (3) [34] através das reações químicas descritas abaixo:



2.5. Materiais para armazenamento de energia

Dentre os dispositivos para armazenamento, se destacam os capacitores [40], supercapacitores [41] e baterias [42] sendo empregados conforme a demanda de energia.

Os capacitores são elementos construídos por dois condutores separados por um dielétrico (material isolante), que pode ser ar, vidro, papel ou cerâmica. Além da aplicação de armazenamento de energia, de forma química, é empregado também como filtro, eliminando frequências indesejadas, o que é indispensável em circuitos elétricos onde altas frequências são essenciais [40]. São caracterizados pela eficiência coulombiana contudo apresenta uma limitação quanto aos baixos valores de energia específica ($< 0,1 \text{ kWkg}^{-1}$).

Os supercapacitores ou capacitores eletroquímicos, por sua vez, são uma categoria de capacitores que armazenam energia na superfície eletrodo-eletrólito e que apresentam uma alta energia específica e ciclabilidade sendo adequados para aquelas aplicações em que são necessários picos de energia, mas que não seja necessária alta capacidade de armazenamento de energia o que implica baixa potência específica ($< 1 \text{ kWkg}^{-1}$) [43].

As baterias, por sua vez, através dos processos de oxirredução, armazenam energia. Devido a migração de íons no interior do dispositivo, é gerada uma corrente elétrica no anodo que se dirige ao catodo. Estas são conhecidas pelos seus altos valores de energia específica em comparação aos outros dispositivos aqui citados, como mostra a Tabela 1, além de algumas características a mais como a densidade de potência e ciclabilidade.

A energia específica (medida em Whkg^{-1}) é a quantidade de energia que pode ser armazenada por massa ou volume (Wh/m^3) de material ativo no dispositivo. Já a densidade de potência (Wkg^{-1}) relaciona-se com a quantidade de energia disponível em certo intervalo de tempo. E a ciclabilidade relaciona o número de ciclos de carregamento e descarregamento sem que o material sofra a degradação total ou parcial. Estes três parâmetros são essenciais para avaliar o desempenho e eficiência dos dispositivos de armazenamento de energia. Além das características acima, a capacidade de retenção também descreve a qualidade da bateria. Esta é descrita como fração da capacidade total disponível do dispositivo sob condições especificadas de descarga após ter sido armazenada por um período.

Tabela 1- Comparação entre os dispositivos de armazenamento de energia: capacitor, supercapacitor e bateria. (Fonte: Pandolfo; Hollenkamp, 2006 [43])

Características	Capacitor	Supercapacitor	Bateria
Energia específica (Whkg⁻¹)	< 0,10	1,00-10,00	10,00-100,00
Potência específica (Wkg⁻¹)	> 10.000,00	50,00-10.000,00	< 1.000,00
Eficiência coulumbiana (%)	Cerca de 100,00	85,00-98,00	70,00-85,00
Ciclabilidade	> 500.000,00	>500.000,00	Cerca de 1.000,00

A partir da tabela acima podemos observar que capacitores e supercapacitores apresentam alta potência específica, o que proporciona valores altos de energia em tempo reduzido, e as baterias possuem alto valor de energia específica.

2.6. Bateria – via eletroquímica

Como dito na seção acima, as baterias funcionam a partir da conversão de energia química transformada em energia elétrica. Este tipo de dispositivo foi desenvolvido por Volt em 1800, quando conseguiu prover continuamente uma corrente elétrica em um circuito pela primeira vez. A Pilha de Volt, assim denominada, foi construída com o uso de dois eletrodos de zinco e cobre em uma solução de ácido sulfídrico diluído [44]. Este estudo precursor possibilitou o desenvolvimento tecnológico para a melhoria de dispositivos de armazenamento de energia, até os dias atuais, como a revolucionária bateria de íon lítio proposta por Goodenough [45], que posteriormente foi laureado com o Prêmio Nobel de Química em 2019 [46].

Atualmente as baterias se classificam em duas categorias: primárias e secundárias. As baterias primárias não permitem ser recarregadas e são descartáveis, sendo as mais comercializadas as de zinco-carvão. Enquanto as secundárias permitem recarregamento.

A Figura 5 ilustra o funcionamento da bateria de íon lítio no processo de carga e descarga, que pode ser descrito através da conversão de energia potencial química em energia elétrica. Este dispositivo segue uma simples configuração via eletroquímica: dois eletrodos conectados a um dispositivo externo (lâmpada) e separados por um eletrólito. De maneira geral, os eletrodos são separados por uma barreira física, mas permite o fluxo de íons para a carga e descarga. No modo de descarga, o ânodo de LiC_6 sofre oxidação, resultando no fluxo de elétrons em direção ao catodo de LiCoO_2 , que sofre uma reação complementar de redução. Nesse sentido, vemos que além da reação de redução e mudança de valência do cobalto, de +4 para +3, o catodo também recebe um elétron vindo do circuito externo. Por outro

lado, quando a bateria estiver conectada a uma fonte externa de tensão durante o carregamento, o fluxo dos elétrons será invertido.

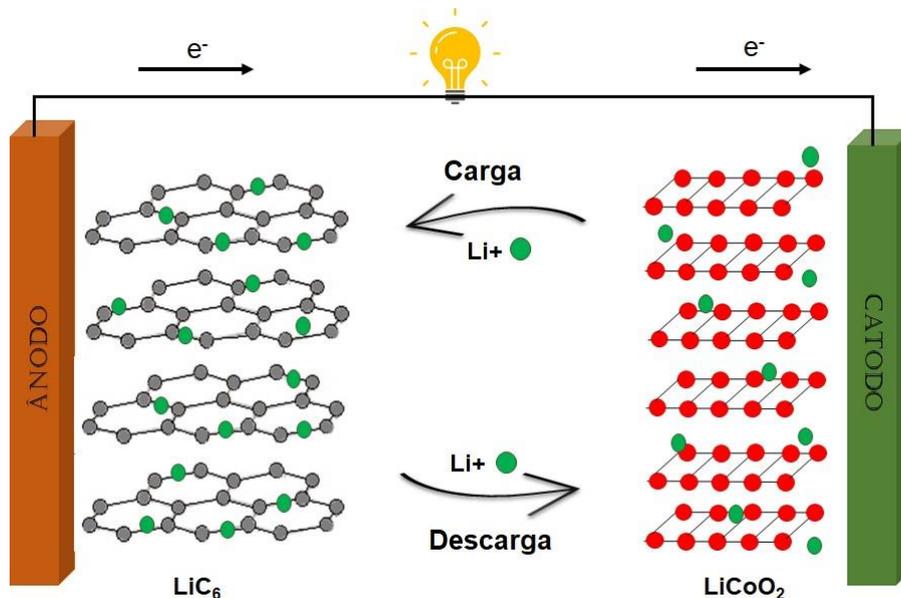


Figura 5- Ilustração do funcionamento de uma bateria de Lítio: processo de carga e descarga. (Fonte: Autor)

De maneira estrutural, podemos relacionar a carga/descarga do dispositivo de armazenamento de energia com a retirada/acomodação de um íon intersticial ou substitucional na estrutura cristalina [47]. No caso da Fig. 5 acima, na descarga, o íon de lítio é inserido, enquanto que na carga, é retirado da estrutura do LiCoO_2 [48]. Este processo é conhecido como intercalação, processo reversível de inserção de átomos, moléculas ou íons em sítios de rede vazios da rede cristalina hospedeira, que mantém a estrutura conservada [47].

Com a finalidade de deixar claro no texto, utilizaremos as designações “carga” e “descarga” quando nos referimos ao processo associado ao dispositivo bateria, e, “entrada” e “saída” dos íons da estrutura cristalina do Azul da Prússia, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2- Denominação dos processos que serão abordados

Processo	Denominação
Bateria	Carga/Descarga
Estrutura Cristalina	Entrada/Saída

2.7. Bateria: íons de Potássio em PB

Como vimos na seção anterior, o processo de carga e descarga de uma bateria está relacionada a saída e entrada de íons, que podem se localizar na estrutura do material em sítios intersticiais ou substitucionais [49], e pode ser ilustrado Figura 6 através da observação do comportamento da curva de potencial (V) *versus* tempo (s). Neste gráfico é apresentado um ciclo de carga e descarga, no primeiro intervalo da curva entre 0 - 960 s é aplicada uma corrente constante positiva que resulta no aumento inicial do potencial até +0,1 V, estabilizando neste valor e para tempos de carga mais longos ocorrendo o crescimento do potencial até 0,5 V, que indica o final do processo de carga. Este comportamento representa a saída dos íons de K^+ da estrutura do eletrodo de PB, o que corresponde à carga da bateria. No segundo intervalo da curva entre 960 - 1935 s é aplicada uma corrente constante negativa (em módulo as correntes são iguais) que resulta na diminuição rápida do potencial, estabilizando em valores um pouco inferiores a 0,1 V, e para tempos de descarga mais longos voltando ao valor inicial de 0 V que corresponde ao fim do processo de descarga do eletrodo. Neste processo de descarga os íons de K^+ voltam a ser inseridos na estrutura do PB. Durante este processo, os íons são retirados e inseridos na parte intersticial, nada é substituído na estrutura cristalina original do material, do contrário, ocorreria degradação do cátodo ou do ânodo em questão, e por tanto não representaria o processo de intercalação.

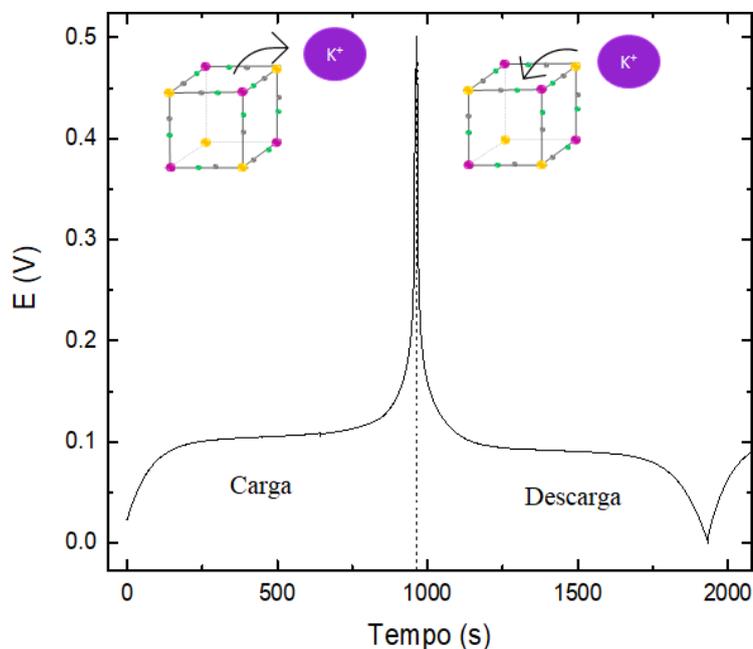


Figura 6- Gráfico de potencial versus tempo: crescente associado ao processo de entrada de íons de K^+ na estrutura do PB; decrescente associada à saída dos íons da estrutura. (Fonte: Autor)

Considerando a necessidade de encontrar alternativas mais ecológicas para a bateria de íon Lítio, o interesse científico em baterias de íons potássio (PIBs) foi aumentado por apresentar abundância nos recursos naturais e baixo custo. Outro motivo para justificar o uso de íons de K^+ é o fato de apresentar potencial de redução (-2,93 V vs SHE) próximo ao do Li^+ (-3,04 V vs SHE) sendo ainda mais negativo que o do Sódio (-2,71 V vs SHE), por exemplo [22]. Este fator que está relacionado com o potencial de operação em uma bateria resulta em densidade de energia mais alta. Os íons de K^+ tem acidez de Lewis mais fraca entre os metais alcalinos, o que influencia na transferência destes no eletrólito e na interface eletrodo/eletrólito [46], o que gera um raio menor dos íons solvatados, influenciando positivamente no transporte e mobilidade para o K^+ [17].

Entretanto, apesar de que os estudos mostraram que a cinética de difusão do K^+ pode ser lenta e a grande histerese de voltagem foram relacionados ao fato do grande raio iônico do potássio (1,38 Å), o tamanho do íon de K^+ pode causar mudança no volume e alta tensão mecânica na rede durante o processo de entrada e saída de íons, deteriorando seu fator de ciclabilidade. Mas isto apenas reforça a necessidade de propor e estudar condições de desenvolvimento deste tipo de baterias.

Estudo utilizando baterias de íon potássio com anodos de grafite, mostrou um desempenho de alta capacidade específica de 279,00 mAhg⁻¹ de 0,00 V a 0,30 V [4]. Por outro lado, entre os vários tipos de materiais catódicos, Lin Li et al [17] usou Azul da Prússia ciclando íons de K^+ por via eletroquímica, obteve alta voltagem de descarga (3,82 V), uma capacidade de retenção de 88,60 % após 100 ciclos e densidade de energia de 45,80 mAg⁻¹ a 500,00 mAg⁻¹. Em outro estudo, a energia específica de 100,00 mAhg⁻¹ foi obtida por Y. Lu juntamente com Goodenough [10], a partir do emprego do Azul da Prússia como catodo em baterias de íon potássio, durante 30 ciclos sem diminuir o rendimento.

Quando analisada estruturalmente, por Difração de Raios X, foi visto que a acomodação dos íons de potássio, fez a rede cristalina aumentar 1,50 % o tamanho da célula unitária original. Isso foi verificado por Lin Li et al [4], que apresentou expansão do volume da rede cristalina em 5,90 % para acomodação dos íons de K^+ durante o processo de entrada/retirada dos íons. Este comportamento da estrutura é um dos pontos da pesquisa atual, compreender o processo de entrada/retira de íons de K^+ na estrutura cristalina do PB.

3. Metodologia

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais usados nos laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina - Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), assim como o Laboratório de Multiusuário de Pesquisas Física (LAMPEF), a saber: crescimento de filmes de PB, caracterização das amostras e testes de carga & descarga nos filmes produzidos.

3.1. Preparação dos filmes

Inicialmente para preparação do eletrodo de trabalho, foi preparado o substrato: substrato de Silício MITSUBISHI (tipo n, resistividade 2-6,00 Ω .m), limpo com álcool isopropílico e água deionizada. Nela foi evaporada uma camada de Cromo de 5nm e em seguida, uma camada de 50 nm de Ouro. A primeira camada foi evaporada para auxiliar a fixação da camada de Au. Para tal processo foi utilizada a Evaporadora Térmica por Feixe de Elétrons VE-160. Após o processo de evaporação (Figura 7), o substrato foi cortado em pedaços de $\sim 1 \text{ cm}^2$.

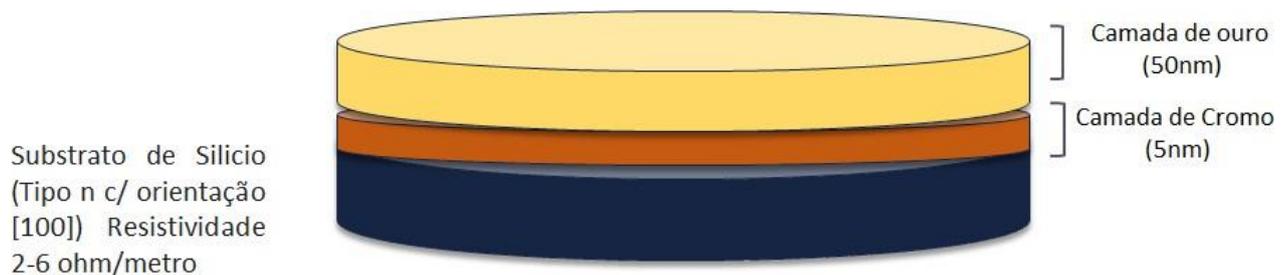


Figura 7- Representação do substrato utilizado como eletrodo de trabalho. Fonte: Autor

Os eletrodos de trabalho (WE) foram preparados utilizando hastes de aço inox: sobre cada haste foi colocado um substrato (Au/Cr/Si), recoberto por fita adesiva. A fita adesiva apresenta um furo com diâmetro de 0,6 cm e área circular exposta de $0,28 \text{ cm}^2$ demarcando o local de deposição do material. O contato elétrico foi realizado mediante ligação de fios de cobre dispostos em cima do substrato e em contato com a haste de inox, como mostra a Figura 8.

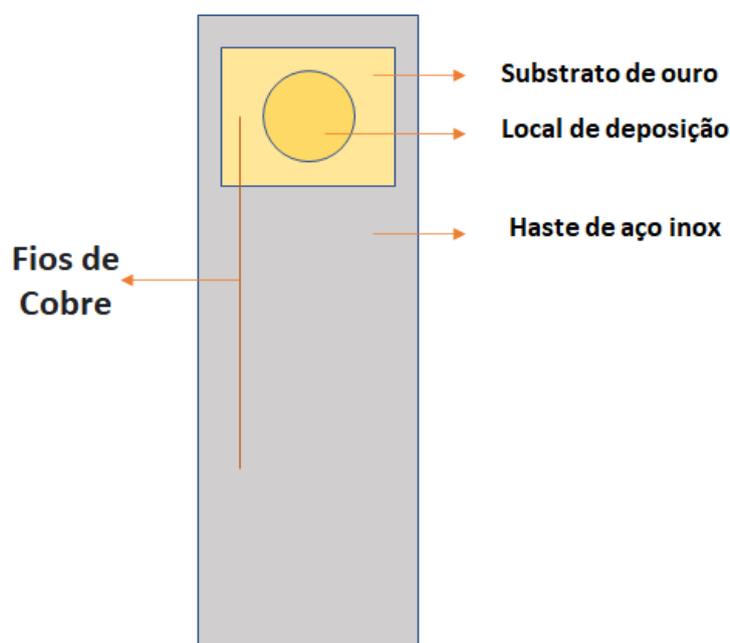


Figura 8- Esquema do eletrodo de trabalho. Fonte: Autor

3.1.1. Eletrólito

A solução base para produzir o Azul da Prússia (PB) foi realizada em duas partes: i) solução de 1M (7,455 g) KCl, 0,01M (0,8 mL) de HCl e 0,5mM (0,0135 g) de FeCl_3 ; ii) solução de 1M (7,455 g) de KCl e 0,5mM (0,01646 g) de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Cada uma das soluções foi completada com água filtrada e deionizada até atingirem 100 mL. Foram utilizadas 50 mL de cada uma das soluções para realizar o eletrólito final e agitadas no ultrassom para homogeneização. O eletrólito apresentou pH final de aproximadamente 2,4 em temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$). Para reduzir a presença de oxigênio na solução, o eletrólito foi borbulhado com gás de nitrogênio antes e durante todo o processo de eletrodeposição.

3.1.2. Eletrodeposição dos filmes finos de PB

Após a primeira etapa experimental, foi montada a célula de três eletrodos: contra eletrodo (CE) de Platina, eletrodo de referência (RE) de Calomelano Saturado e eletrodo de trabalho (WE), construído conforme mostrado anteriormente. Todos conectados ao Potenciostato IVIUM Electrochemical workstation (Ivium CompactStat, Eindhoven, The Netherlands) acoplado a um computador, permitindo controlar os parâmetros de deposição como a corrente elétrica, tempo de deposição e potencial além de adquirir os dados do experimento. Como os potenciais foram medidos utilizando o eletrodo de calomelano saturado, serão sempre apresentados por volts (V).

Para o estudo da eletrodeposição do Azul da Prússia foi utilizada, inicialmente, a técnica de Voltametria cíclica. O intervalo de potencial utilizado foi de -0,25 até 0,70 V. Foram utilizados 100, 50 e 10 V/s para velocidade de varredura e corrente de 10 mA. Este intervalo de potencial foi estabelecido a partir de estudos preliminares [32,50] realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS). Com este estudo, foi estabelecido o potencial de deposição do Azul da Prússia em +0,30 V, modo potenciostático, e o processo foi interrompido quando as amostras completaram 10 mC de carga depositada. A Figura 9, ilustra a célula eletroquímica real utilizada neste trabalho.

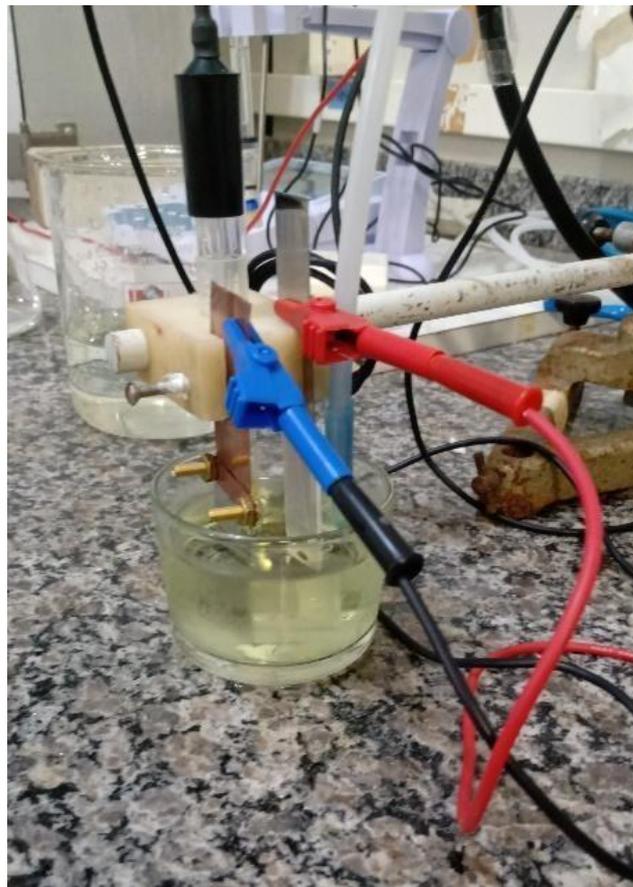


Figura 9- Imagem do aparato experimental. Fio preto com ponta azul conectado ao contra eletrodo de Platina; Fio vermelho conectado ao eletrodo de trabalho; Fio preto conectado ao eletrodo de referência; Béquer contendo a solução do Azul da Prússia. (Fonte: Autor)

3.2. Testes de bateria

Para entender o processo de entrada e saída de íons, foram realizados testes de carga e descarga, que consistem na aplicação de uma corrente fixa (modo galvanostático) entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. A simulação da bateria foi feita com o uso dos filmes finos de Azul da Prússia como catodo

e a folha de platina, como anodo, mergulhados em um eletrólito contendo 1M de KCl, como na seção 3.5 a seguir.

3.2.1. Solução de Carga/Descarga

A solução utilizada para realizar os testes de carga e descarga da bateria contém 1M de KCl equivalendo a 7.45(5)g diluídos em 100mL de água deionizada. O pH é de 7 e a temperatura ambiente (~23°C), estes parâmetros foram controlados e medidos durante todos os testes.

A Figura 10 ilustra um esquema experimental da célula eletroquímica para realização do teste de bateria. É possível notar que os eletrodos estão ligados ao potenciostato IVIUM *Electrochemical workstation*, onde foi utilizado o modo Cronopotenciometria com parâmetro de corrente de 5 μ A.

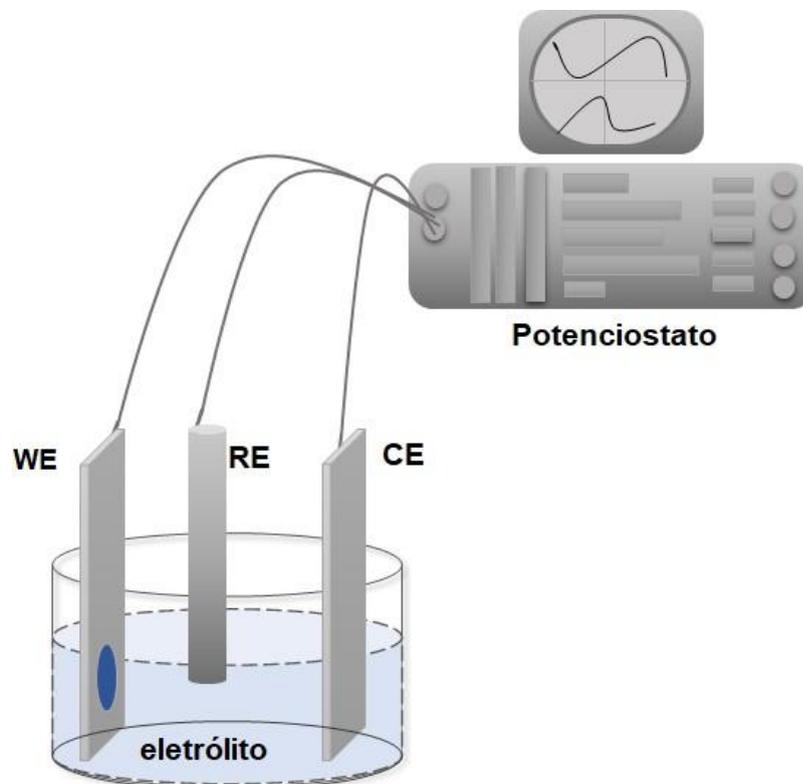


Figura 10- Esquema experimental de célula eletroquímica para os testes de bateria, contendo o eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE), contra eletrodo (CE), eletrólito e o potenciostato. (Fonte: Autor)

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Perfilometria

A espessura dos filmes foi medida a partir da técnica de perfilometria, utilizando um perfilometro Dektak XT Stylus da Bruker.

Este método realiza contato com a amostra através de uma ponta que varre a superfície do substrato e do filme depositado, tendo como resultado um gráfico em duas dimensões o que representa um perfil topográfico. Para a determinação das espessuras os filmes foram riscados até o fim de que a ponta de prova realize a varredura medindo a altura (degrau) da camada de depósito com relação ao substrato de Au/Si.

Para comparar com a medida de perfilometria, podemos calcular a espessura nominal (h) para cada amostra produzida por eletrodeposição, segundo a equação (4) abaixo:

$$h = \frac{M*Q}{N*e*\rho*A*Na} \quad (4)$$

Onde Q é a carga depositada, e a carga elétrica ($1,60(2 \times 10^{-19})$ C), ρ a densidade do material ($1,90 \text{ g/cm}^3$) depositado (Azul da Prússia), A área de deposição, M a massa molecular do material ($859,22(82) \text{ gmol}^{-1}$) e Na , o número de Avogrado.

3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização da morfologia dos filmes produzidos. Um feixe de elétrons originado em um filamento de Hexaborreto de Lantânio (LaB_6) acelerado, através de uma diferença de potencial, varre a superfície do filme que, posteriormente, permite a formação da imagem da superfície analisada por meio do mapeamento das interações ocorridas entre os elétrons do feixe e a matéria. [51]

O equipamento utilizado foi o Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JSM-6701F Scanning Electron Microscope (FEG-MEV) de alta resolução e ultra alto vácuo. Os parâmetros utilizados foram: tensão de aceleração de 5 kV (imagens) e 15 kV (EDS), corrente de 10mA. Para um bom estudo da superfície dos filmes como depositados e após os testes de bateria, foram utilizadas magnificações que variam de 5.000x a 20.000x.

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

Para análise da composição química dos filmes, foi escolhida a técnica de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS), acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (vide seção anterior).

Nesta técnica, os feixes de elétrons incidentes na superfície da amostra provocam a geração de Raios X, permitindo identificar e quantificar o conteúdo químico que compõe o material. Nesta pesquisa teve-se o cuidado em fazer a medida em três regiões diferentes do mesmo filme, a fim de obter uma média aritmética dos conteúdos em percentual atômico (at %) dos elementos que compõem o PB.

3.3.4. Difração de Raios X

A técnica de Difração de raios X (DRX) foi usada para caracterização estrutural dos filmes crescidos e usados no estudo do processo de entrada/saída de íons de potássio, por via eletroquímica, da estrutura do PB. Foram obtidas informações como direção cristalográfica, distâncias dos planos cristalinos e parâmetros da rede cristalina.

Através das interações das ondas eletromagnéticas com a matéria, os raios X que incidem sobre a superfície do filme são refletidos pelos planos da estrutura cristalina gerando reflexões que produzem interferências construtivas ou destrutivas. As interferências construtivas medida em função de 2θ , sendo θ o ângulo de incidência, formam o padrão de difração de raios X conhecido como difratograma. A condição para que este processo ocorra é estabelecida pela Lei de Bragg, ilustrada na Figura 11 e apresentada na Equação 5, onde λ é o comprimento de onda e d_{hkl} é a distância entre os planos cristalinos $h k l$ (Índices de Miller).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

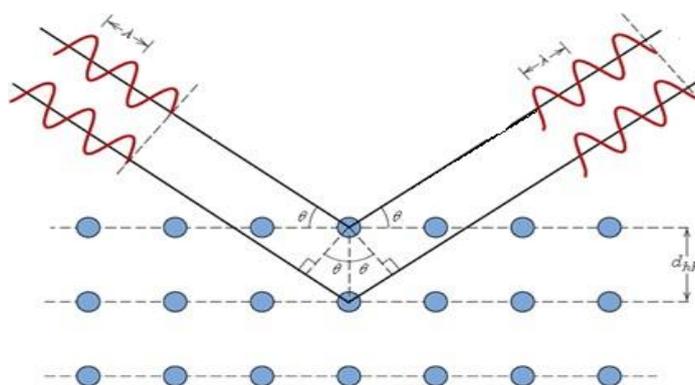


Figura 11- Visão geométrica da Lei de Bragg [52]

O equipamento usado neste trabalho foi o difratômetro Xpert PRO MPD da PANalytical, localizado no Laboratório Multiusuário de Pesquisas Físicas (LAMPEF) da UFSC. O comprimento de onda dos raios x foi de 1,5406 Å, 45 kV de tensão e 40 mA de corrente. Os difratogramas foram refinados utilizando o Método de Rietveld (MR), com auxílio do *software* GSAS e a base de dados ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*.

A partir da análise dos difratogramas obtidos por esta técnica é possível calcular o tamanho de cristalito das amostras (D) utilizando a equação que Scherrer [53]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \quad (6)$$

onde $\beta = 2\Delta\theta$ representa a largura a meia altura do pico de DRX chamado de FWHM (Full Width at Half Maximum), K é um fator adimensional que varia com a forma do cristalito chamado de constante de Scherrer cujo valor utilizado foi de 0,91, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ_B é o ângulo de Bragg.

3.3.5. Microespectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que sonda a estrutura vibracional das moléculas do material a ser analisado através da incidência de um feixe monocromático de luz. Este feixe é espalhado pelo material de forma elástica e/ou inelástica. Caso o espalhamento seja elástico, os fótons apresentarão o mesmo comprimento de onda e conseqüentemente a mesma energia que os fótons incidentes. Mas caso seja inelástico, o de interesse, a fração do feixe espalhado apresenta comprimento de onda diferente do inicial, sendo chamado de espalhamento Raman (Figura 12).

A diferença entre os comprimentos de onda e energia dos fótons espalhados, se dá em razão da vibração e frequência dos átomos que foram atingidos, identificando assim como cada um está interagindo entre si e como estão ligados a estrutura, fornecendo informações da química e da geometria moléculas. Isto, torna possível a caracterização dos materiais, pois os fótons apresentam um padrão de deslocamento energético característico (*Shift*), sendo conhecido como sua impressão digital (*Fingerprint*) [54].

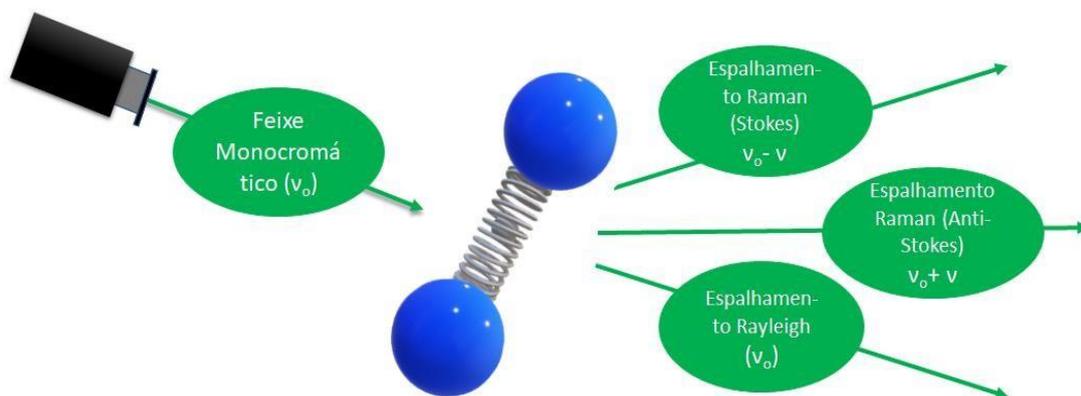


Figura 12- Esquema do espalhamento do feixe de luz monocromático. (Fonte: Autor)

Uma das vantagens de utilizar a técnica de Espectroscopia Raman é a sensibilidade a pequenas mudanças estruturais e eletrônicas do sítio analisado, além de ser possível monitorar as propriedades vibracionais e mudanças cinéticas de átomos individuais ou em grupos. Requer uma quantidade muito pequena de material, e pode ser usado em temperatura ambiente ou em baixas temperaturas.

Nesta pesquisa foi utilizado o espectrômetro micro-Raman Renishaw 2000. A fonte de radiação foi um laser com comprimento de onda de 514,50 nm, sendo focalizado usando uma objetiva de 50x permitindo uma resolução lateral de 10 μm , e 5% da potência nominal do feixe. A lente objetiva coleta a luz retroespalhada pela amostra (a 180° da direção do feixe incidente) e um conjunto de lentes e espelhos a encaminha ao sistema que seleciona as frequências, composto por um filtro *notch* e uma rede de difração com resolução espectral fixa de $0,33 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.6. Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV- Vis)

Para caracterização das propriedades ópticas dos filmes finos, foi empregada a técnica de Espectroscopia UV-Vis: radiação eletromagnética (fótons) com valores de comprimento de onda entre o ultravioleta próximo e visível ($200 < \lambda < 800 \text{ nm}$). Quando os fótons incidentes sobre um material semiconductor possuem energia igual ou superior ao valor de energia que define a banda de energia proibida (*gap* de energia, E_g), a radiação pode ser absorvida por elétrons da banda de valência, sendo estes promovidos para a banda de condução. Quanto maior a energia do fóton, maior a probabilidade de promoção de um elétron, o que leva o espectro de absorção do material semiconductor a apresentar uma inclinação acentuada na região dos fótons de energia imediatamente maior que E_g [55]. A inclinação observada no espectro de absorção permite, portanto, determinar o valor de energia de *gap*.

O método usado para esta interpretação foi de Kubelka-Munk [56] , baseado em que o coeficiente de absorção α pode ser expresso pela equação 7 abaixo:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{Y}} = (h\nu - E_g) \quad (7)$$

onde h é a constante de Plank, ν é a frequência e E refere-se a energia da banda de gap. O fator Y depende da natureza do elétron de transição, e seu valor é $\frac{1}{2}$ ou 2 caso a transição seja direta ou indireta, respectivamente.

O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 750 M com o modo Refletância com intervalo de comprimento de onda de 380 até 850nm.

4. Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nesta pesquisa integrados às discussões, a saber: filmes de Azul da Prússia PB e estudo da entrada/saída de íons de potássio (ciclos de bateria).

4.1. Caracterização do Azul da Prússia como depositado

4.1.1 Curvas de Voltametria Cíclica

Na Figura 13 é apresentado um voltamograma, gráfico da densidade de corrente *versus* potencial aplicado, utilizando uma taxa de varredura de 100 mV/s e um intervalo de potencial entre os valores de -0,25 V a +0,70 V. Para os 10 ciclos de varredura apresentados, podemos identificar um pico em -0,18 V, associado ao processo de oxidação do Fe⁺² para Fe⁺³, indicando a formação do Branco da Prússia (PW). Este processo de redução é descrito pela seguinte reação: $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 4\text{K}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Um segundo pico em +0,30 V está associado à redução do Fe⁺³ para Fe⁺², indicando a formação do composto Azul da Prússia (PB), sendo descrito pela seguinte reação química: $\text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 4\text{K}^+$ [32]. Podemos observar que a intensidade dos picos aumenta com a ordem do ciclo. Isto se deve ao aumento da área eletroativa devido ao crescimento/deposição do filme, associado ao aumento da sua rugosidade superficial [57]. Portanto, a partir do voltamograma é possível identificar o valor do potencial associado a uma dada reação química, e selecioná-lo para crescer filmes no método potenciostático, conforme descrito na Seção 2.2.

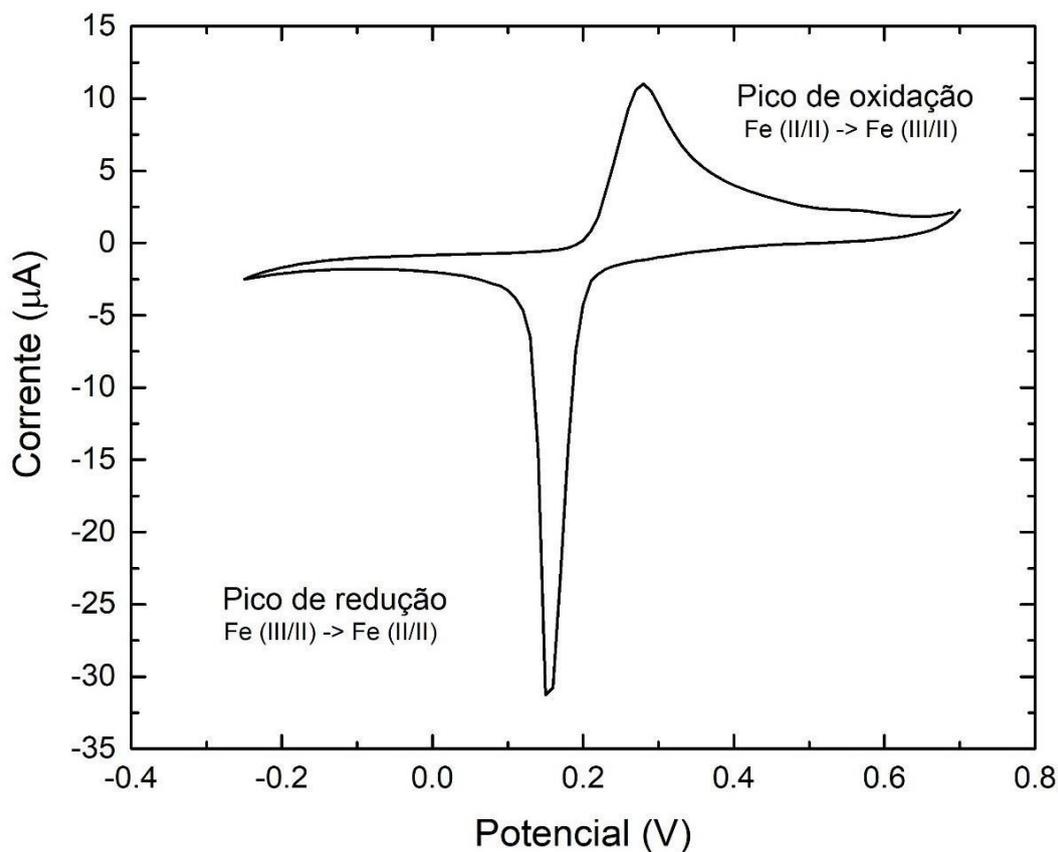


Figura 13- Curvas de voltametria cíclica em eletrólito padrão (Seção 3.1.1) usado para crescimento de filmes de PB, em substrato de Au (10 ciclos).

4.1.2 Eletrodeposição Potenciostática

Uma vez selecionado o valor de potencial a ser usado, +0,30 V, os filmes de Azul da Prússia puderam ser crescidos em substratos de Au/Si. Foi usado neste estudo eletrólito padrão conforme descrito na Seção 3.1.1, sendo o processo de deposição interrompido para o valor de carga de 10 mC. Na Figura 14 é apresentado um gráfico com curvas de transiente de corrente (*i versus t*) para alguns filmes depositados. É possível observar variações nas intensidades de corrente com o tempo entre as diferentes amostras. Uma possível justificativa é a dificuldade de reprodução dos contatos elétricos nos eletrodos. A consequência desta variação na intensidade de corrente é a observação de diferentes tempos de deposição entre as amostras. Entretanto, apesar dos tempos de crescimento dos filmes serem diferentes, não ocorreram mudanças morfológicas significativas nas amostras analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (veja Seção 4.1.4).

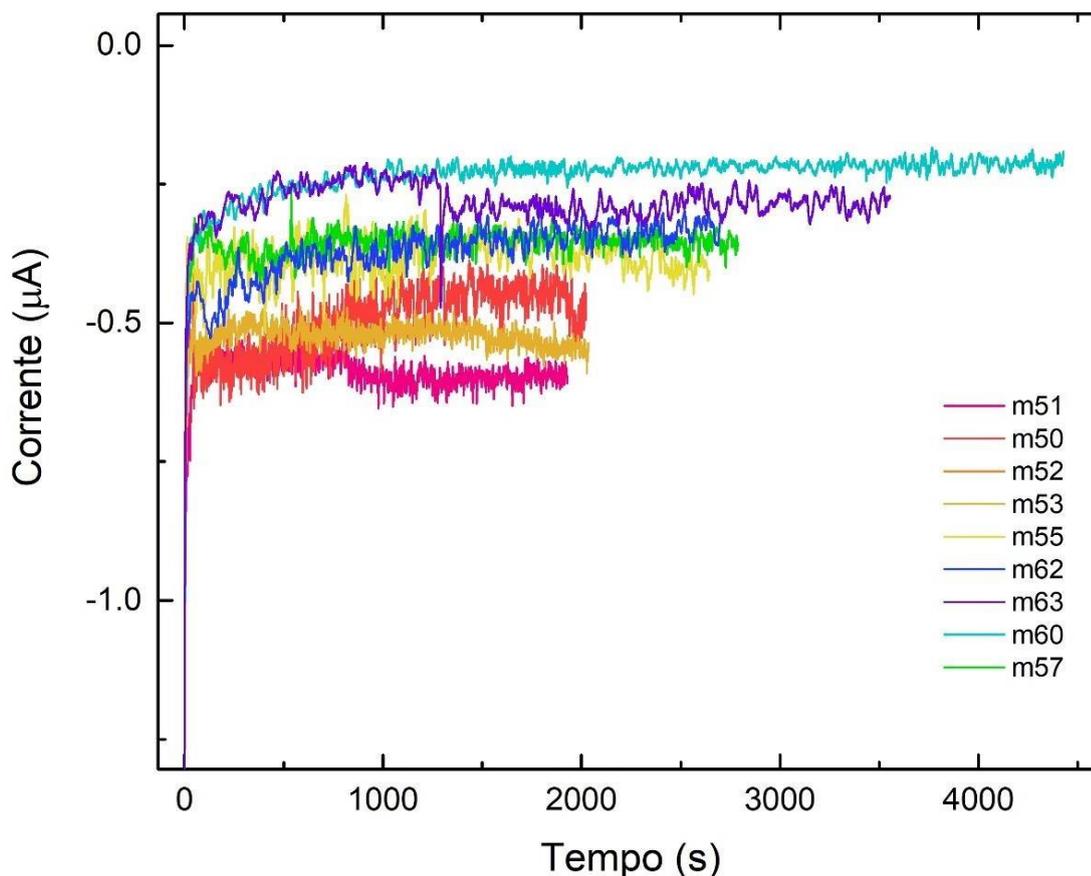


Figura 14- Transientes de corrente para diferentes amostras (identificação m51a m63), potencial deposição de +0,30V com 10mC de carga.

4.1.3 Determinação da espessura dos filmes de PB

Os filmes de Azul da Prússia foram analisados através da técnica de perfilometria para obter a espessura. Os filmes foram analisados em regiões próximo ao centro. As amostras analisadas por perfilometria mostraram que, em média, a espessura perto do centro, é de ~384,50 nm (Figura 15). Considerando que a espessura teórica h para cargas de 10 mC é igual à 418,50 nm (veja Eq. 2, Seção 3.3.1), as espessuras médias estão muito próximas deste valor. Note-se que a espessura nominal h considera que a espessura do filme seja igual por toda sua área de crescimento e que toda carga trocada com o eletrodo resulte em um depósito de PB (isto é, eficiência de 100 %). A Tabela 3 abaixo são apresentados os valores das espessuras dos filmes considerados no estudo.

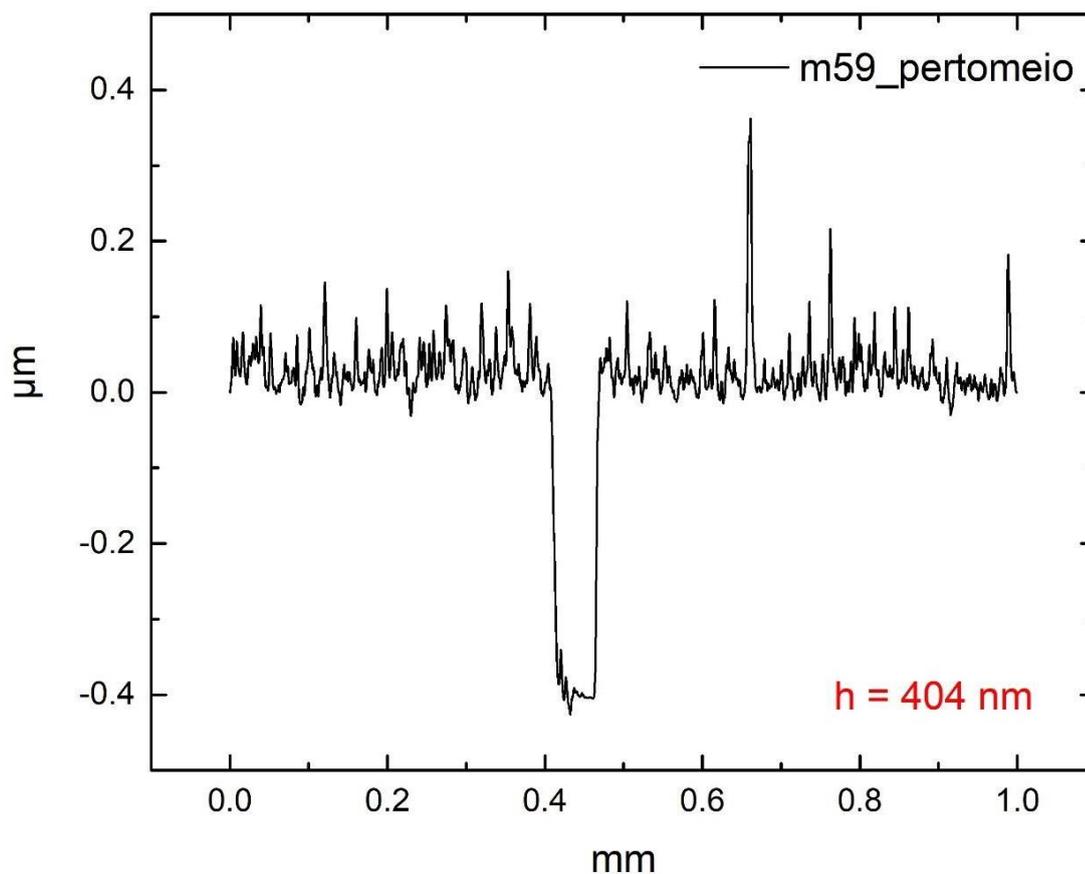


Figura 15- Medida de espessura usando a técnica de perfilometria óptica das amostras do estudo referente a região próxima do centro.

Tabela 3- Média dos valores de espessura dos filmes considerados

Amostra	Centro
m53	365
m58	315
m59	434
m61	421

4.1.4 Caracterização Morfológica e Composição Química

O estudo da morfologia da superfície é uma ferramenta importante na caracterização de filmes finos, sendo a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a mais utilizada. Esta técnica foi usada para acompanhar mudanças antes e depois dos testes de carga/descarga nos filmes.

A Figura 16 apresenta imagens de MEV dos filmes de Azul da Prússia para efeitos de comparação. A partir destas imagens é possível observar que a morfologia é determinada pela presença de grãos

cúbicos com diferentes orientações em relação ao eixo normal à superfície do filme: varia de piramidal (cubos rotados), até a orientação do plano da face perpendicular. Em estudo anterior foi observado que filmes de PB produzidos usando a técnica de eletrodeposição (modo potenciostático), apresentam grãos cúbicos menores próximos à interface com o substrato comparado com aqueles próximo à superfície e que o tamanho do grão na superfície cresce com a espessura [50,57].

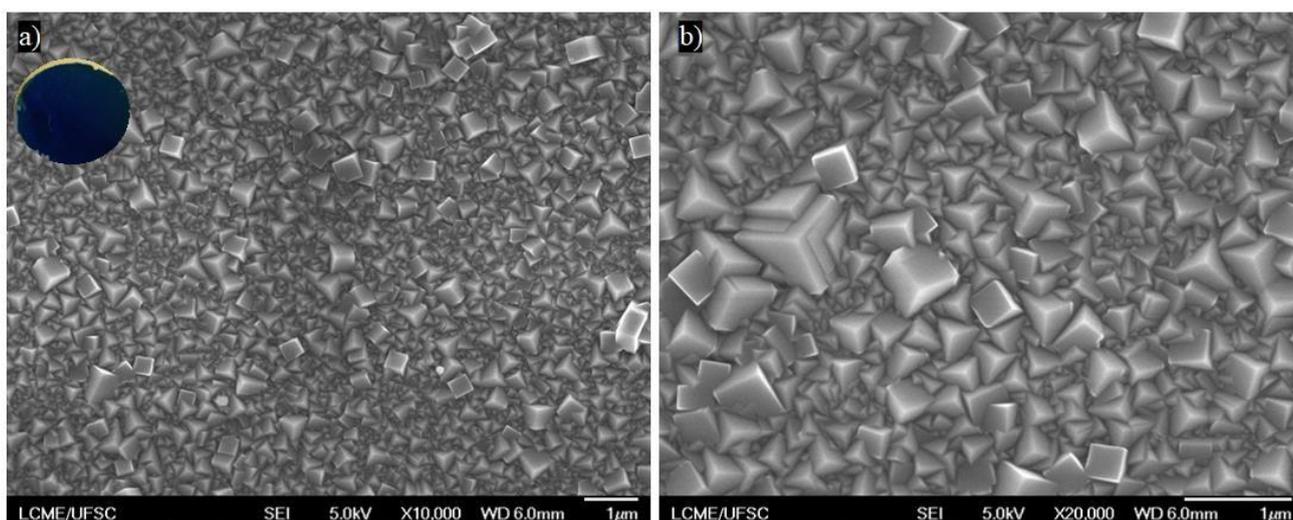


Figura 16- Imagens de MEV: morfologia dos filmes de PB/Au, + 0,30 V, carga de 10 mC: a) magnificação de 10.000x juntamente da imagem ótica do filme como depositado a esquerda e b) magnificação de 20.000x

O controle químico dos elementos que constituem os filmes de PB, em particular Fe e K, é fundamental para acompanhar e avaliar a entrada e saída dos íons de K^+ da estrutura dos filmes de PB. Para isto, foi utilizada a técnica de espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*). Na Figura 17 é apresentado um gráfico com os valores do percentual químico dos elementos Fe e K (at%), considerando apenas estes elementos, para algumas amostras como depositadas. Os filmes de PB contêm em média 71,16 % de Fe e 28,84 % de K com desvio padrão de 1,44 % , o que nos mostra uma razão de concentrações de 3:1. Os valores de percentual atômico dos elementos de carbono, nitrogênio, oxigênio, ferro e potássio para as amostras analisadas por EDS, estão dispostos na Tabela 4 abaixo.

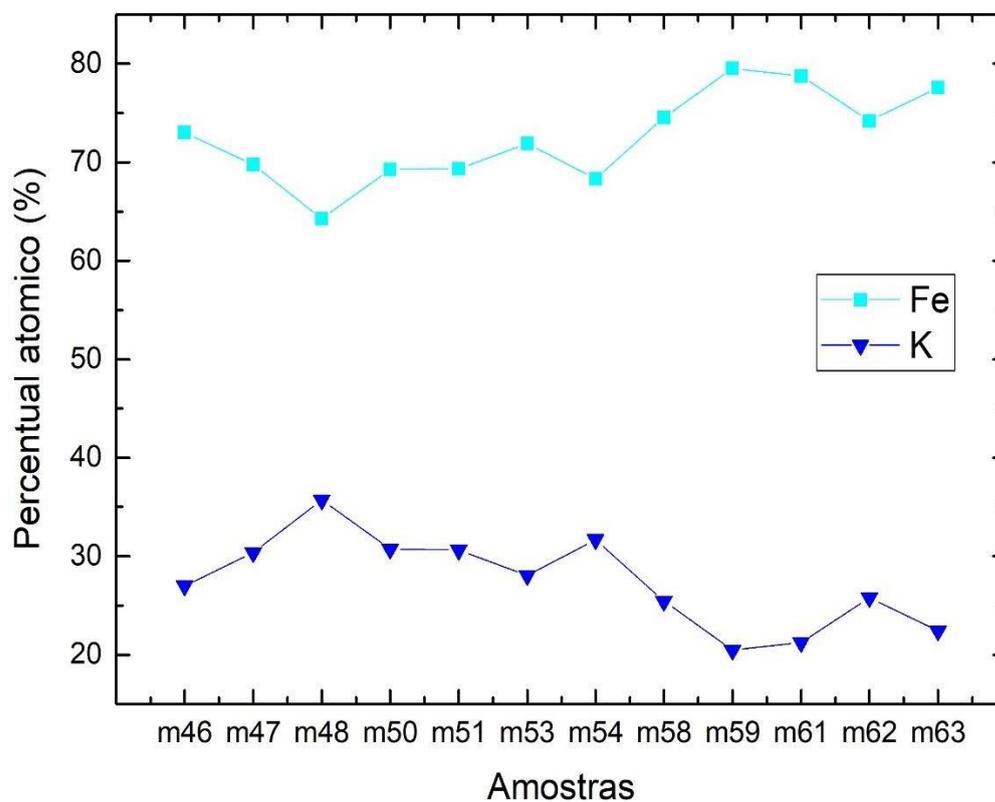


Figura 17- Gráfico do percentual atômico para Fe e K, considerando apenas estes elementos, para amostras de Azul da Prússia (PB) como depositadas (+0,30 V e 10mC de carga).

Tabela 4- Valores de percentual atômico para os elementos C, N, O, K e Fe.

Amostras	Percentual atômico				
	C (%)	N (%)	O (%)	K (%)	Fe (%)
m46	37,83	37,85	14,69	2,48	7,15
m47	36,46	37,94	14,39	3,2	8,01
m48	37,08	42,02	11,2	3,29	6,41
m50	34,26	41,35	15,61	2,84	5,94
m51	37,88	36,93	16,34	2,74	6,11

m53	32,69	43,74	14,01	2,42	7,15
m54	36,05	41,84	12,2	3,06	6,86
m58	33,45	40,20	20,19	1,50	4,64
m59	35,14	39,53	18,99	1,21	5,12
m61	35,01	40,27	18,81	1,17	4,73
m62	34,15	42,02	18,5	1,24	4,08
m63	34,67	38,99	19,03	1,53	5,76

*Erro de C < 1 %; Erro de N < 0.5 %; Erro de O < 1 %; Erro de K < 0.3 %; Erro de K < 0.3 %

A presença de K nos filmes indica que não somente a fase insolúvel (PBi) - $\text{Fe}_4^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$ - foi depositada à +0.3V, mas também uma porção da fase solúvel (PBs) - $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, neste caso pode-se dizer que o filme eletrodepositado tem cerca de 20 % da insolúvel e 80 % da solúvel [50][58]. O controle do conteúdo de potássio nas amostras é particularmente importante para posterior avaliação da entrada/saída dos íons de K^+ no sistema PB, validando o teste de carga/descarga, comprovando o comportamento do sistema como uma bateria.

4.1.5 Caracterização estrutural dos filmes

Os filmes, como produzidos, foram caracterizados estruturalmente usando a técnica de Difração de Raios X (DRX, seção 3.3.4). Na Figura 18a é apresentado o difratograma de uma amostra depositada à + 0,30 V (10 mC). Foi possível identificar picos referentes ao substrato (Au/Si) com orientação [111] (ICSD #51688 para o Si, e #52249 para o Au). A estrutura do PB também foi identificada (ICSD #23102) e caracterizada como cúbica de face centrada, grupo espacial Fm-3m. Os planos (200) e (220) desta estrutura são os mais intensos, e podem ser relacionados à face do cubo de face centrada (veja Figura 18b), o que está em concordância com a morfologia observada nas imagens de MEV.

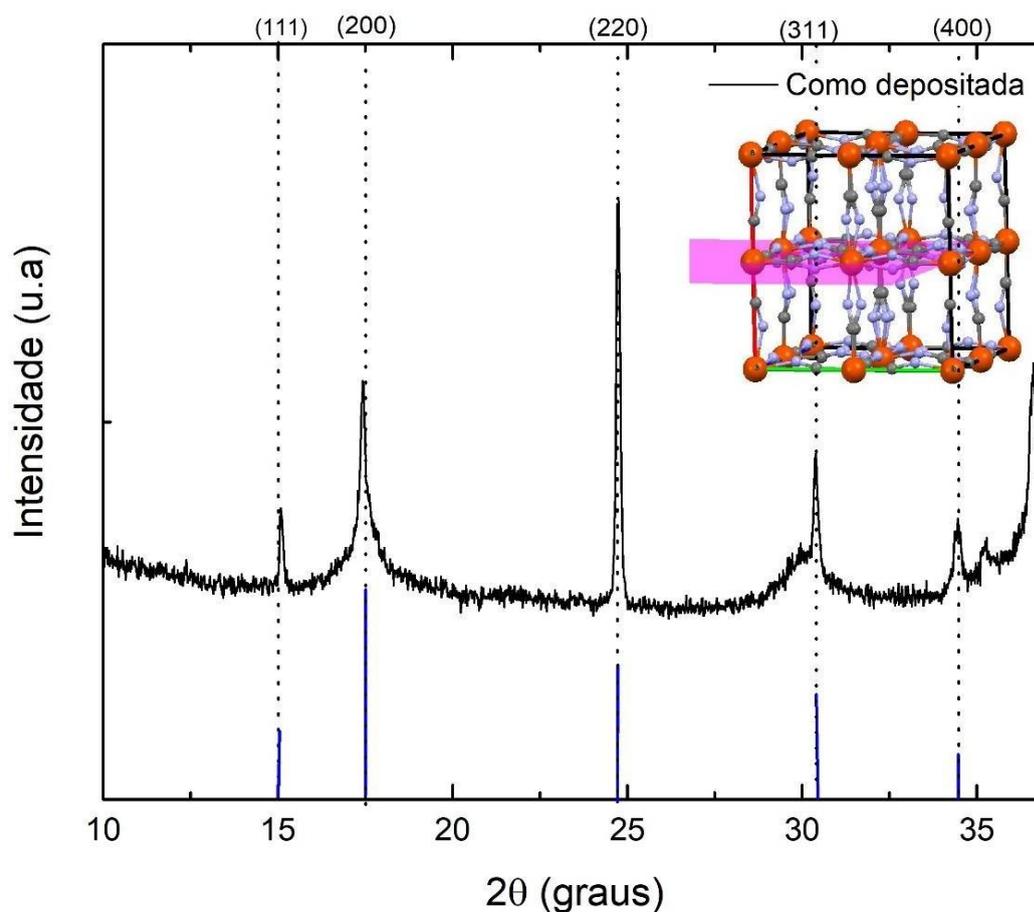


Figura 18- a) Difratoograma do filme fino depositado à +0.30 V e carga de 10 mC. Os picos foram identificados com o padrão ICSD #23102 b) Ilustração do plano (200) na estrutura teórica do Azul da Prússia.

A Figura 19 apresenta o resultado do refinamento obtido usando o método Rietveld (MR) realizado para a amostra de Azul da Prússia (filme como depositado). O refinamento foi realizado no intervalo entre 10 e 40° (2θ), uma vez que existe um pico intenso em 40° (2θ) referente ao Au (substrato), e que dificulta a convergência dos dados. O ajuste obtido com $\chi^2 = 4,78(8)$ e $wRp = 0,15(2)$, que são parâmetros de qualidade, considerando os seguintes parâmetros de rede cúbica de face centrada do PB: $a = b = c = 10,21(3) \text{ \AA}$, volume de célula de $1065,41(8) \text{ \AA}^3$ e densidade aproximada de $1,34(1) \text{ gm/cm}^3$.

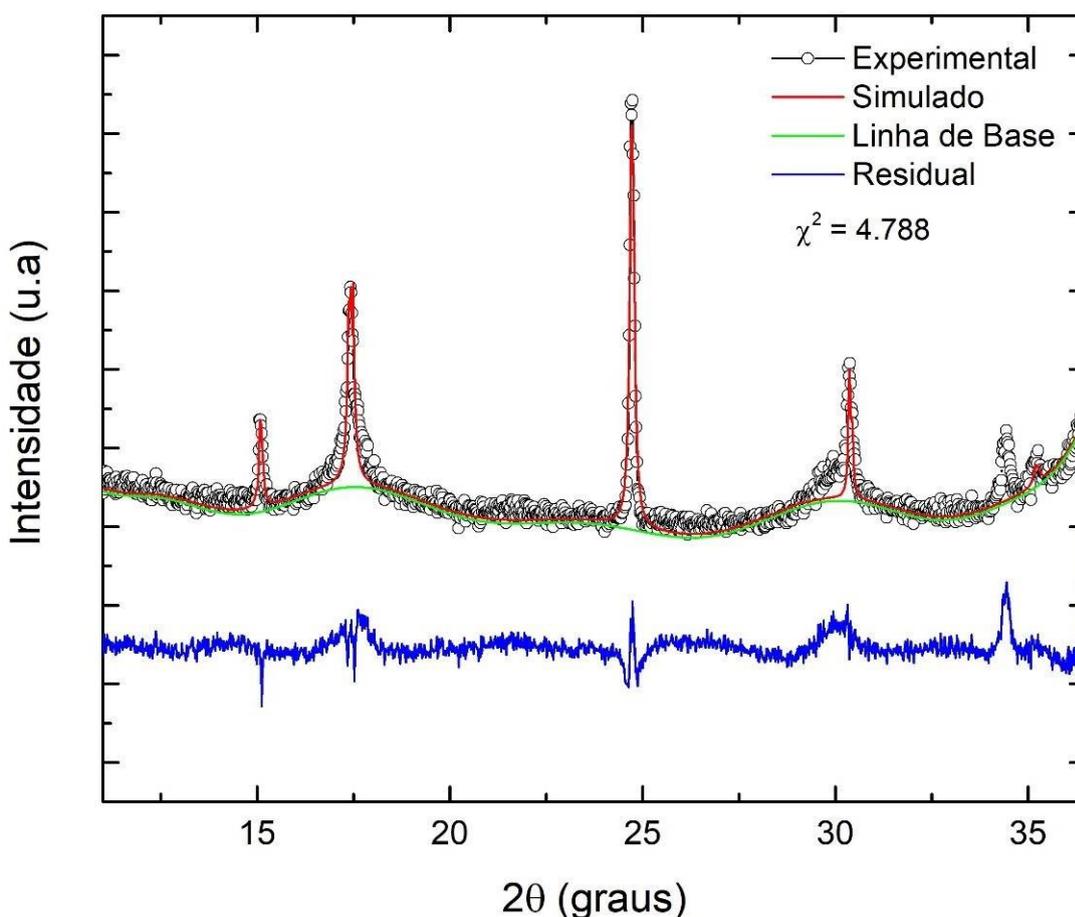


Figura 19- Resultado do refinamento usando o MR com valor obtido de $\chi^2 = 4,788$ e $wRp = 0,1526$

4.1.6 Espectroscopia Raman

Assim como foram analisados por Difração de Raios X, os filmes sem tratamento foram analisados estruturalmente por Espectroscopia Raman, sendo analisados em uma faixa espectral entre 1950,0 e 2250,0 cm^{-1} , visto que a ligação tripla CN, que é típica do PB, ocorre entre 2070,0 e 2200,0 cm^{-1} .

Na Figura 20 está ilustrado o resultado estrutural obtido para amostra crescida a + 0,30 V e 10 mC de carga depositada, assim como a deconvolução de seus três picos em 2085,6, 2123,3 e 2154 cm^{-1} identificados. É sabido que os espectros Raman de hexacianoferratos apresentam modos vibracionais relacionados a ligação do grupo CN entre 2200,0 e 2000,0 cm^{-1} [59]. Em especial, o pico em torno de 2154,0 cm^{-1} , o mais intenso, pode ser relacionado ao modo de vibração de estiramento $A_1 g$ do ligante CN com Fe em diferentes estados de oxidação (Fe(II) - CN - Fe(III)) modo vibracional [60]. O pico em 2123,3 cm^{-1} característico da vibração de estiramento ânion CN⁻ [60]. Este pico pode ser relacionado ao PB solúvel devido à presença de potássio na estrutura, pico este que também é visto em espectros de PW [50][59]. Já em torno de 2085 cm^{-1} , o pico corresponde ao modo E_g para a ligação CN com átomos de Fe com mesmo estado de oxidação (Fe(II) - CN - Fe(II)) [60].

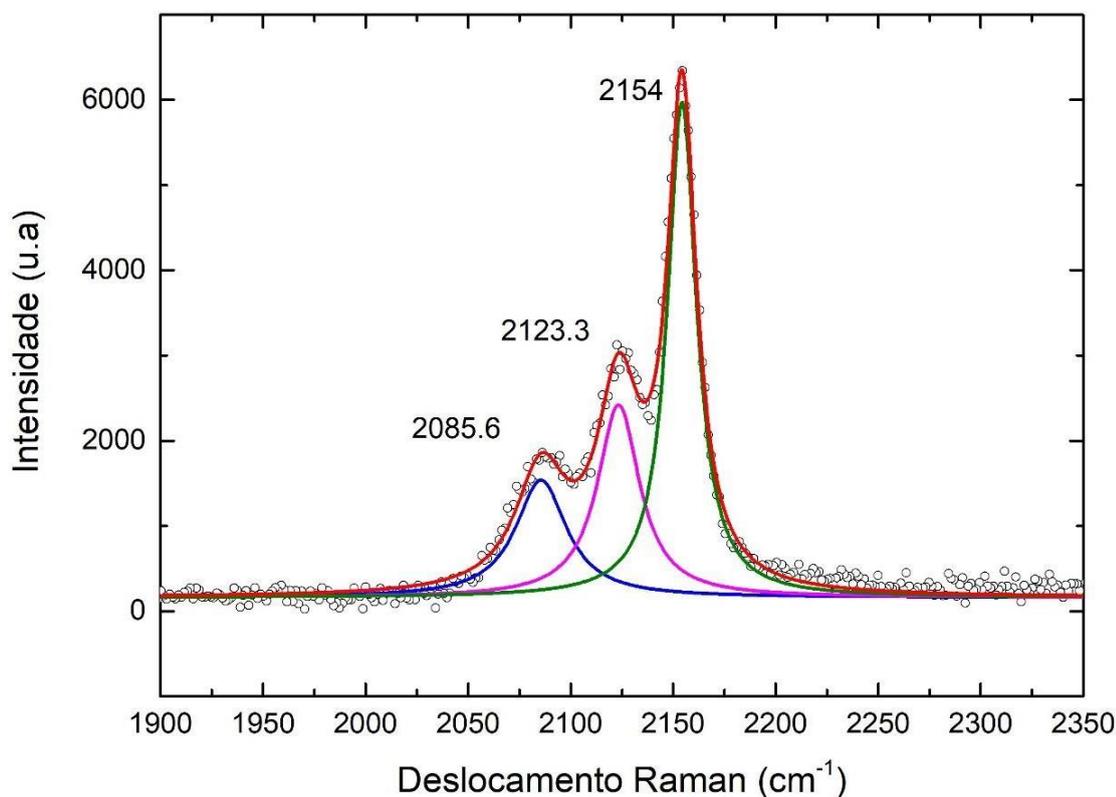


Figura 20- Espectro Raman para o filme fino de Azul da Prússia como depositado a +0,30V com 10mC de carga, com o pico de modo vibracional principal observado em 2154cm⁻¹ relacionado aos íons de Fe⁺³ assim como o pico 2085 cm⁻¹, e o pico 2123,3 cm⁻¹ característico da vibração de estiramento ânion CN⁻.

4.1.7 Determinação de valor de energia de gap

Como visto na Seção 3.3.6, o estudo ótico dos filmes finos foi realizado com a técnica de Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) que permitiu obter o coeficiente de absorção do material, e posteriormente, estimar o valor de gap. A Figura 21 apresenta a função $(F(R) \times E)^2$, onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk, R a reflectância e E energia do fóton da luz incidente, em função da energia. A partir desta figura pode se obter a energia do gap do material, conforme ilustrado na extrapolação das regiões lineares. Para o Azul da Prússia depositado sobre substrato de Au/Si observa-se duas transições eletrônicas, uma em 1,52 eV e outra em 2,35 eV.

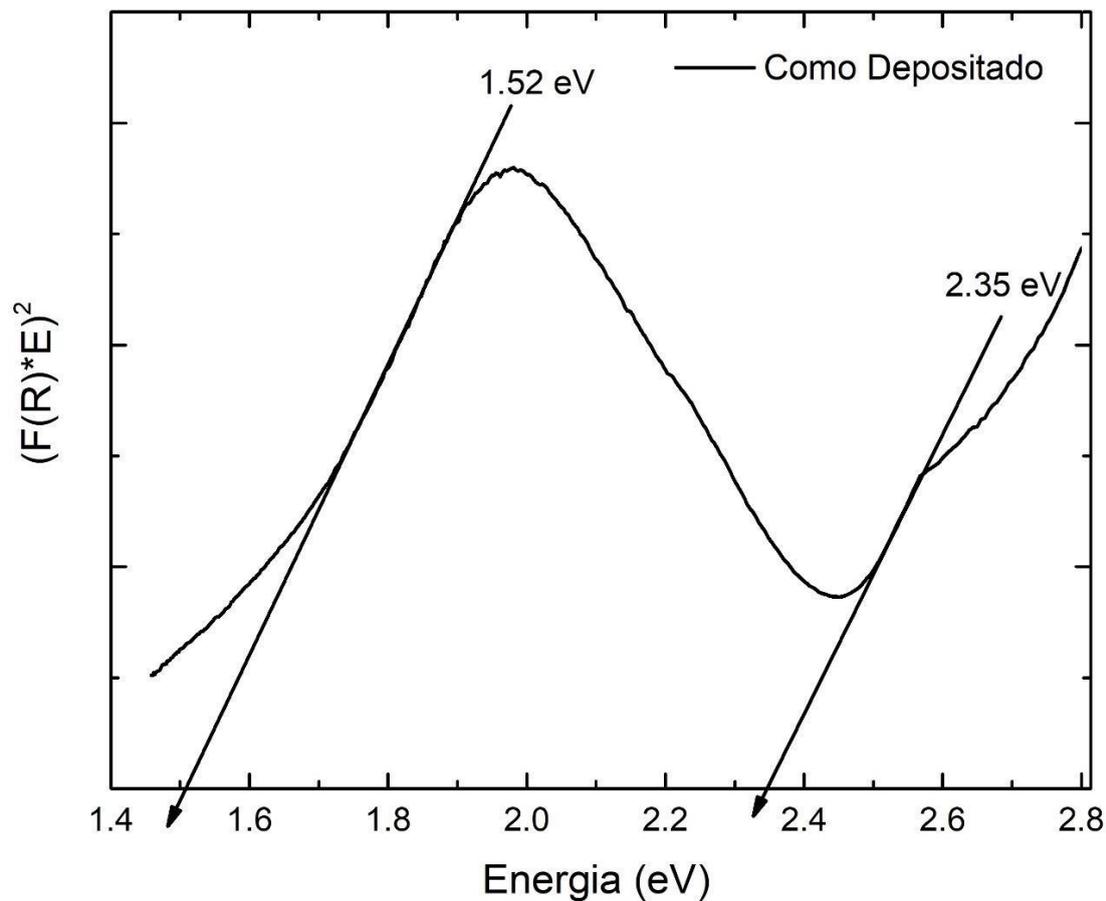


Figura 21- Gráfico de Kubelka-Munk com a extrapolação das regiões lineares e as respectivas transições em 1,52 e 2,35 eV.

Nas amostras produzidas, nesta dissertação, o valor médio da primeira transição é aproximadamente 1,75 eV e da segunda, 2,29 eV. Estes valores são condizentes com trabalhos anteriores onde também foram vistas duas transições eletrônicas (1,30 eV e 3,30 eV) [32], o que mostra uma estabilidade entre os modos diferentes de produção do Azul da Prússia, por voltametria cíclica e pelo modo poteciostático. Da mesma forma comprova-se que não há mudanças significativas entre parâmetros de deposição, como velocidade de varredura e espessuras do filme fino.

4.2. Caracterização do Azul da Prússia após ensaios de carga/descarga

O funcionamento dos dispositivos de armazenamento de energia envolve descarga (inserção dos íons do eletrólito dentro da rede e a carga (retirada de íons). Estes ensaios, também conhecidos por testes galvanostático, foram realizados utilizando uma solução de 1M de KCl e os filmes finos de PB como eletrodos de trabalho para que atuem como cátodos no sistema de bateria. A seguir são apresentadas as caracterizações morfológicas, químicas, estruturais e óticas destes dois processos a fim de compreender o sistema de inserção e retirada dos íons de K^+ , simulando uma bateria de íon potássio.

Descarga (Entrada de íons de K^+ nos interstícios da rede cristalina do PB)

No gráfico da Figura 22, diagrama E (potencial elétrico em V) vs tempo (em s), observa-se a curva que descreve o comportamento do teste de entrada de íons de K^+ . Sob a aplicação de corrente fixa de $-5 \mu A$, nota-se que o potencial varia de $+0,22 V$ até $0,00 V$, e o processo de inserção e acomodação de íons de potássio na estrutura cristalina do PB dura entorno de 280 s, obtendo 12 mC de carga descarregada. A queda abrupta do potencial em torno de $0,17 V$, reflete a saturação de íons nos interstícios na estrutura cristalina do PB. Destaca-se que este valor de potencial coincide com o valor do potencial de deposição encontrado para o Branco da Prússia, que também incorpora átomos de K^+ nos interstícios. A imagem ótica deste filme após o teste de entrada de íons, mostra mudança da cor azul característico para verde claro. Em todas as amostras nas que foi realizado o teste de descarga, esse comportamento foi similar, sugerindo a efetiva inserção de íons K^+ na estrutura cristalina do PB durante o experimento.

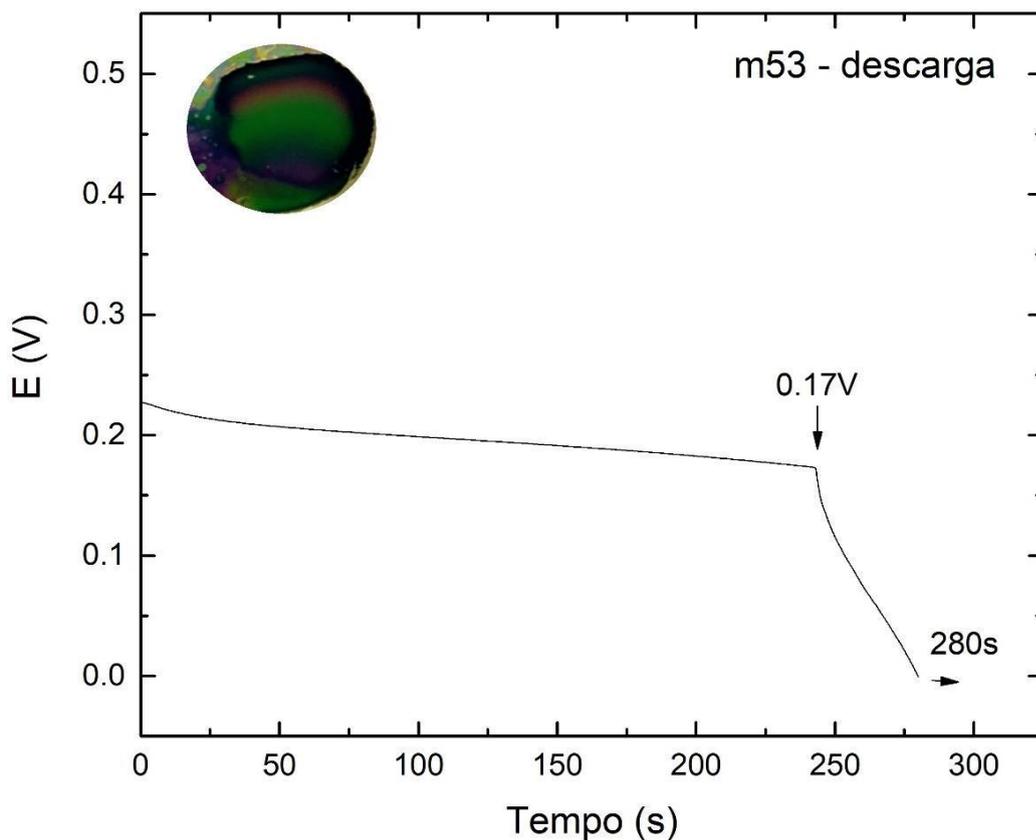


Figura 22- Processo de descarga da bateria de íon potássio, resultando na entrada de íons na estrutura cristalina do PB. Ao lado esquerdo, uma imagem ótica do filme após este processo.

Carga (Saída de íons de de K^+ nos interstícios da rede cristalina do PB)

Para a saída dos íons de K^+ , (teste de carga do dispositivo) foi aplicada uma corrente positiva de $5 \mu A$. O resultado deste teste é mostrado na Figura 23 onde observa-se uma curva de potencial ascendente que varia de $+0,33 V$ a $+0,54 V$. Este processo durou apenas 2 segundos, obtendo $10 \mu C$ de carga e é acompanhado por um aumento súbito do potencial em $0,42 V$ a partir de $1,6 s$ de duração, o que indica o fim da migração dos íons de K^+ para o eletrólito. Tendo em vista o tempo extremamente curto de carga e o início o processo em potenciais relativamente elevados, pode-se inferir deste teste que não ocorreu a retirada de íons de K^+ do eletrodo. A imagem ótica do filme inserida no gráfico da Figura 23, após o teste de carga, apresentou uma região com a cor alterada de azul para verde.

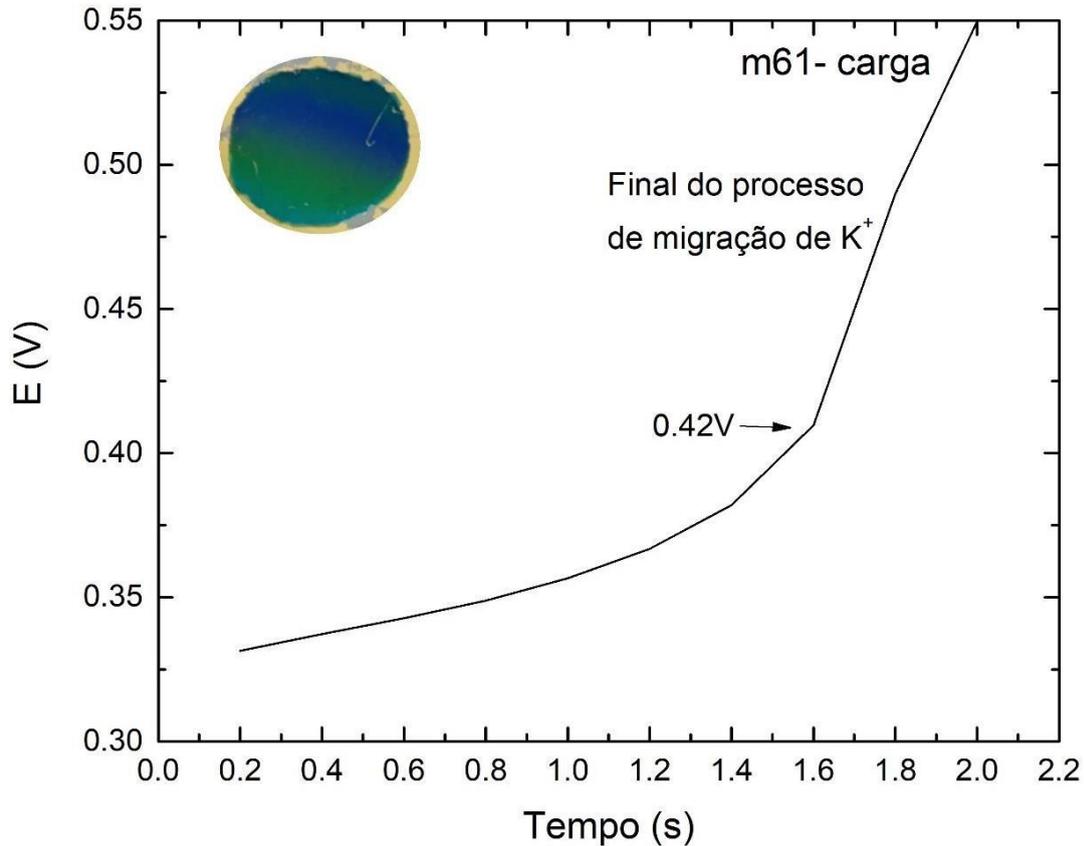


Figura 23- Processo de carga da bateria de íon potássio. Ao lado esquerdo, uma imagem óptica do filme após o processo.

Descarga e carga (Inserção e retirada de íons de K^+)

Visando entender o comportamento do PB como uma bateria foi realizado o teste com a sequência de descarga e carga tendo como ponto de partida para a descarga a aplicação de $-5 \mu A$ de corrente elétrica, processo de promove a entrada de íons K no eletrodo. O resultado do processo de entrada (descarga) é destacado pela parte inicial da curva da Figura 24 que descreve a acomodação dos íons de K^+ advindos do eletrólito e que dura aproximadamente 743 s. Em torno de +0,19 V é formado um patamar que indica um regime estacionário de inserção de íons. Quando o processo de ocupação dos interstícios da rede cristalina pelos íons de K é concluído, o potencial cai até o ponto de inflexão (0,0 V), a partir deste potencial é aplicada uma corrente positiva de $5 \mu A$ e se inicia o processo de saída de íons, estabilizando em 0,21 V, de modo ao completar o ciclo da função de bateria. A duração da carga é de 705 s, sendo um processo ligeiramente mais rápido que a descarga. Durante o processo foi calculada a descarga de 3,718 mC e 3,520 mC de carga. A estabilidade do potencial acontece em torno

de +0,21 V, formando um patamar semelhante ao ocorrido na descarga. Quando os íons de K são totalmente retirados, observa-se na curva aumento exponencial do potencial até +0,50 V.

A imagem ótica do filme após a finalização do processo de entrada e saída do K^+ registra a mudança de cor de azul (original) para branco (após a entrada de íons) e retorna para a cor azul a finalização do processo de saída dos íons.

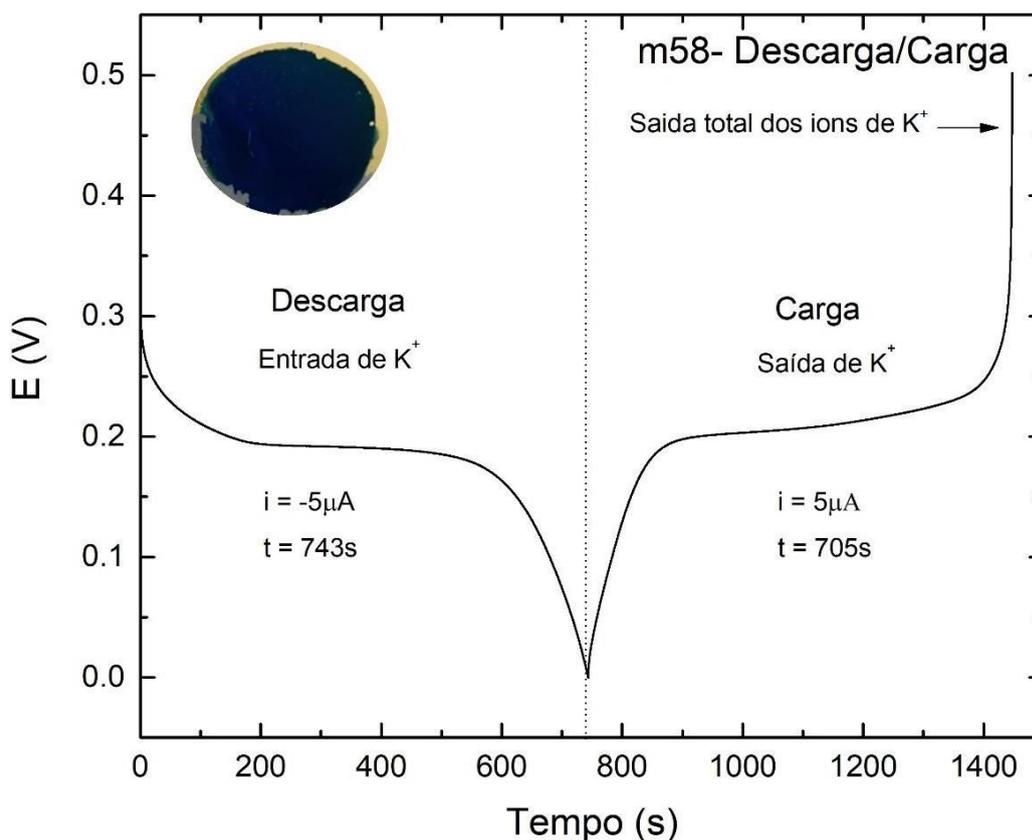


Figura 24- Processo de descarga e carga para a bateria de íon de potássio. Resultando na entrada e saída dos íons de K^+ respectivamente. Ao lado esquerdo está inserida a imagem ótica do filme depois deste processo.

Carga e descarga (Saída e Entrada de íons de K^+)

O processo contrário também foi estudado, iniciando com a saída e finalizando com entrada de íons de K^+ no sistema cristalino do PB. A curva de carga e descarga é apresentada na Figura 25. Para este caso, a duração da primeira fase do teste (saída de íons ou carga) foi de aproximadamente 38 s, com 190 μC de carga. O processo de entrada de íons K na estrutura cristalina do PB ou de descarga, durou em torno 664 s e 3,32 mC de descarga. Na Figura 25, é possível visualizar a imagem ótica do filme

assim que o teste foi concluído. Nota-se que a cor da amostra está com coloração mais clara, característica do processo de entrada de íons.

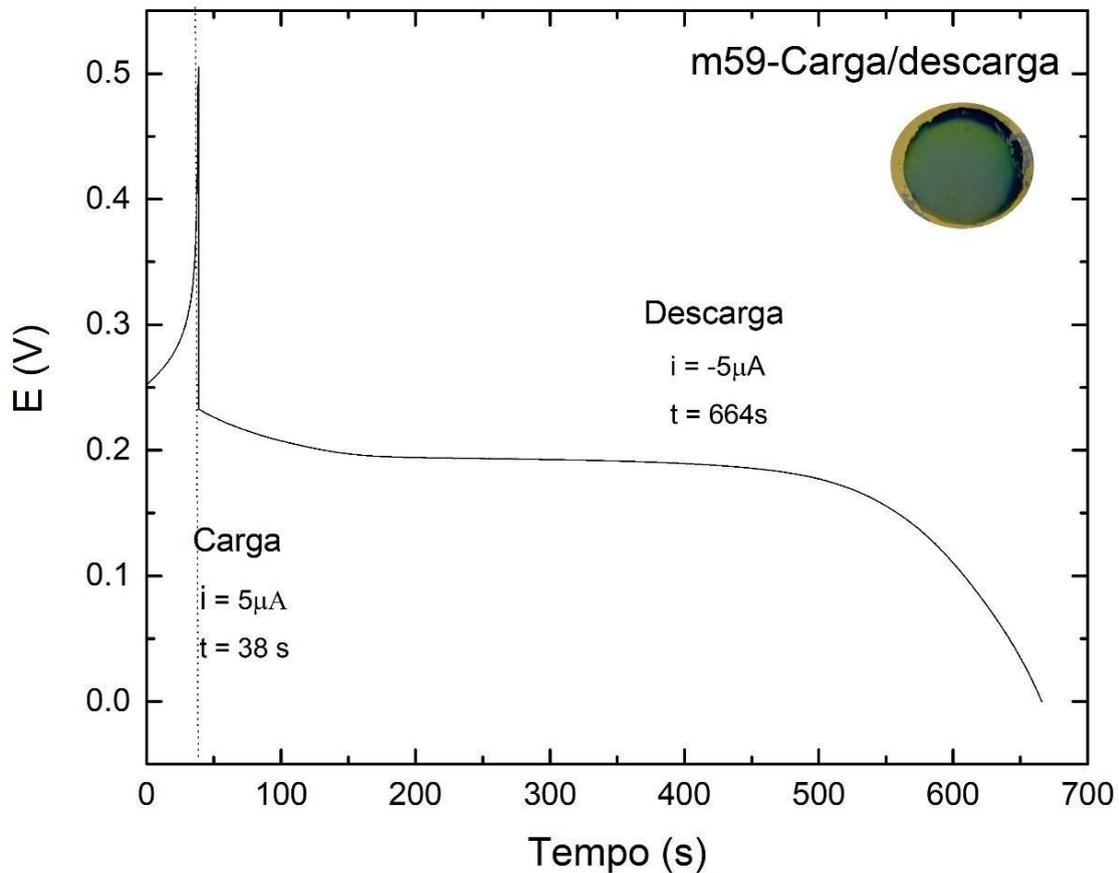


Figura 25- Processo de carga e descarga do dispositivo. Em cima, do lado esquerdo, está ilustrada a imagem ótica do filme assim que o teste foi concluído

4.2.1. Caracterização morfológica e Composição química

A aplicação da técnica analítica de EDS visa comprovar a eficácia dos testes de entrada e saída de íons e caracterizar os resultados do processo. A composição química das amostras analisadas é apresentada na Tabela 5. Nesta tabela são apresentados tanto os valores percentuais considerando apenas ferro e potássio, quanto os valores percentuais considerando ferro, potássio, carbono, nitrogênio e oxigênio, antes e depois de descarga, carga, descarga-carga e carga-descarga.

Tabela 5- Valores percentuais (em at%) para ferro e potássio e para ferro, potássio, carbono, nitrogênio e oxigênio antes e depois dos testes de descarga, carga, descarga-carga e carga-descarga

Amostra	Processo	Fe (at %)	K (at.%)	C(at%)	N(at%)	O(at%)	K(at%)	Fe(at%)
m53	Como depositada	72,00	28,00	32,69	43,74	14,01	2,42	7,15
	Descarga	60,00	40,00	37,72	42,06	9,18	4,26	6,79
m61	Como depositada	79,00	21,00	35,01	40,27	18,81	1,17	4,73
	Carga	78,00	22,00	37,49	37,31	19,55	1,19	4,44
m58	Como depositada	75,00	25,00	33,45	40,2	20,19	1,5	4,64
	Descarga/ Carga	76,00	24,00	35,13	40,28	18,39	1,43	4,76
m59	Como depositada	80,00	20,00	35,14	39,53	18,99	1,21	5,12
	Carga/Descarga	64,00	36,00	38,84	38,29	15,66	2,50	4,69

Os dados da Tabela 5 serão analisados a seguir conforme o tipo de teste aplicado em cada amostra:

- i) O teste de descarga de íons aplicado na amostra m53 revela o esperado, ou seja, um aumento de 12,00 at.% na concentração de K, medida em relação ao Fe. O teste de descarga realmente promoveu um aumento de K no eletrodo de Azul da Prússia.
- ii) O teste de carga na amostra m61 não revelou variação significativa no teor de potássio, indicando que neste caso não teria ocorrido a remoção de K do eletrodo para o eletrólito.
- iii) No teste de descarga-carga realizado na amostra m58 observa-se concentrações semelhantes de K antes e depois do procedimento. Este resultado indicaria que uma quantidade equivalente de K foi inserida na descarga e retirada na carga.
- iv) Para o teste de carga-descarga na amostra m59 constata-se um aumento de 16,00 at.% de K, medido em relação ao Fe, em relação a amostra como depositada. Este aumento levaria a conclusão de que não teria ocorrido a remoção de K na etapa de carga e a inserção de K na etapa de descarga.

A análise dos dados de composição confirma as observações e os dados de quantidade de carga trocada entre o eletrodo de PB e o eletrólito obtidos dos testes galvanostáticos, isto é, que no processo inicial de carga não são removidos os íons de K^+ ocorrendo a remoção somente após um processo inicial de descarga.

Na Figura 26 se apresentam as características morfológicas da amostra m53, antes e depois dos testes de bateria, assim como suas respectivas imagens óticas. Na Figura 26a se observa o estado cristalino puro (antes dos testes de bateria). Neste estágio nota-se maior tamanho dos cristais, e abundância relativa de cristais maiores que $0,5 \mu\text{m}$ pelo que indica a escala. Depois do teste de descarga (Figura 26b), os cristais do Azul da Prússia aparecem rotados, mostrando geometria principalmente piramidal e tamanho menor que $0,3 \mu\text{m}$. Nota-se que não houve mudança em relação ao filme de Azul da Prússia. Mas a imagem ótica mostra variação da cor para verde claro que está relacionado com a maior porcentagem de íons de potássio na estrutura, fato que o material se aproximaria a estrutura do Branco da Prússia, de coloração mais clara.

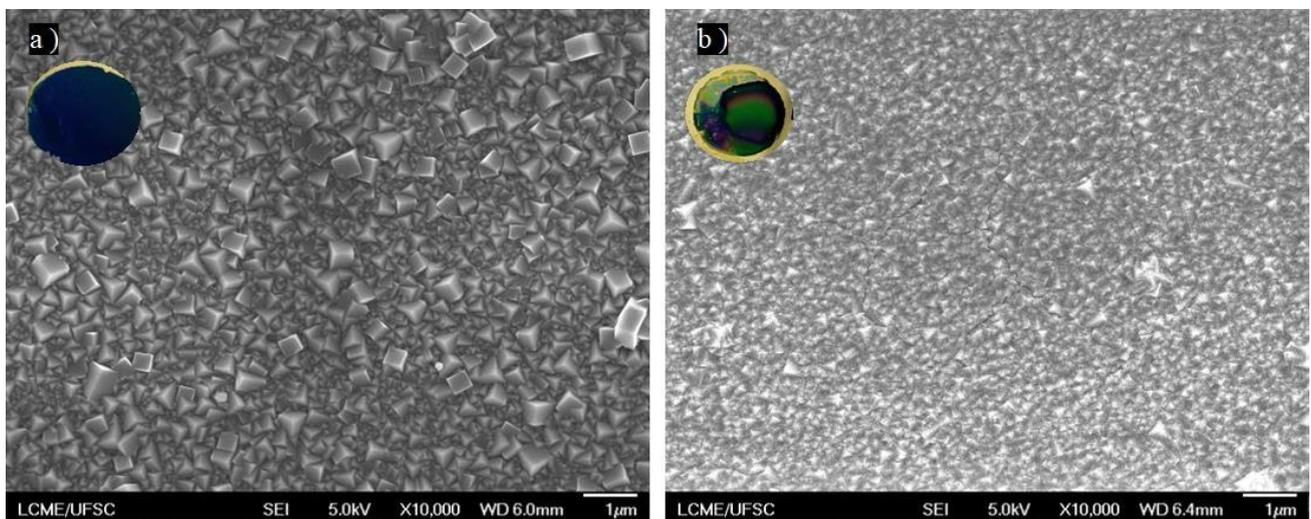


Figura 26- Comparação entre as superfícies do filme de Azul da Prússia da amostra m53 a) antes e b) depois do teste de descarga.

A Figura 27 ilustra a morfologia da amostra m61, antes e depois do teste de carga juntamente com as suas respectivas imagens óticas, através de imagens de MEV-FEG. Na Figura 27a, PB como depositada, é possível observar uma superfície homogênea que apresenta, em sua maioria, grãos com orientação cúbica de aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$ pelo que indica a escala. Após a retirada de K^+ (teste de carga), Fig. 27b, que não ocorreu pelos resultados anteriores, não se nota mudança significativa na superfície, apenas uma porção maior de grão cúbicos. Entretanto, como a amostra ficou mergulhada em uma solução de potássio e sobre ação de potencial, houve uma mudança na superfície da amostra, alterando sua cor, mas não na composição química, como foi visto na análise de EDS (Tabela 5).

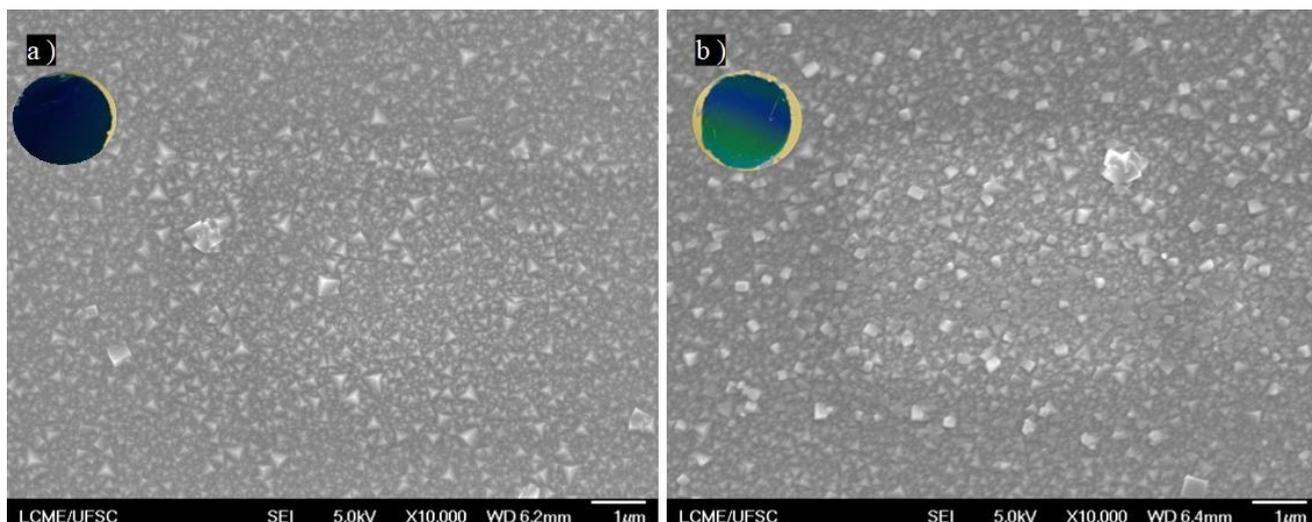


Figura 27- Comparação entre as superfícies do filme de Azul da Prússia da amostra m61 a) antes e b) depois do teste de carga.

Para a amostra m58, o Azul da Prússia eletrodepositado apresentou também uma morfologia típica com grãos cúbicos, como o esperado e visto na Figura 28a. Quando realizado o teste de inserção e retirada de íons respectivamente foi observado que não houve mudança significativa na morfologia da superfície da amostra após o teste (Figura 28b). De fato, como ilustra a imagem ótica, tampouco houve mudança de coloração na amostra.

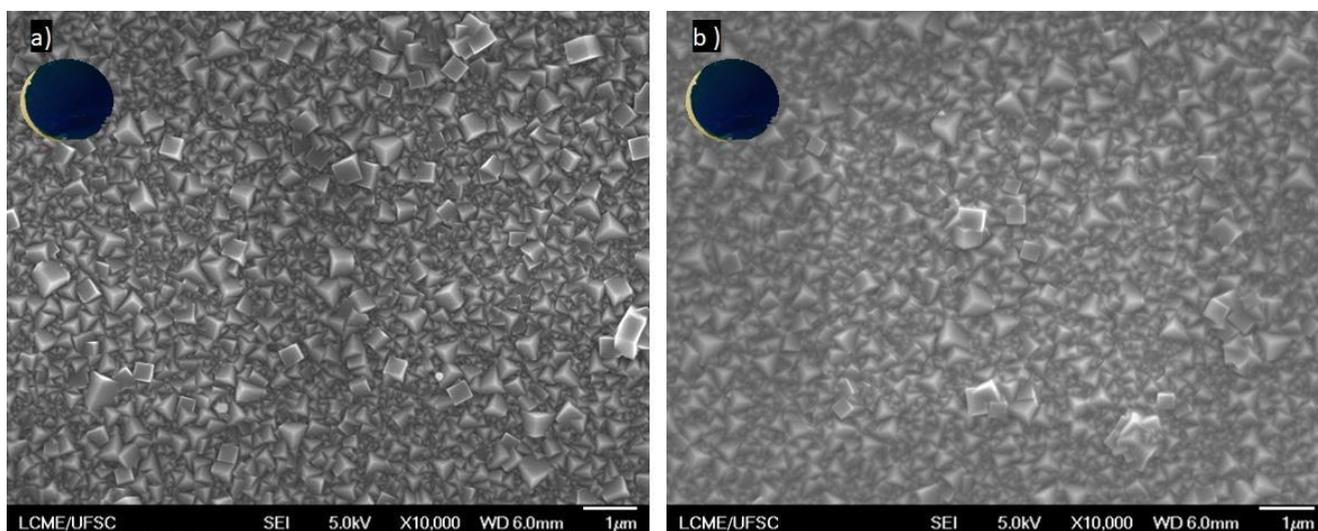


Figura 28- Comparação entre as superfícies do filme de Azul da Prússia da amostra m58 a) antes e b) depois do teste de descarga e carga.

A Figura 29 ilustra a comparação entre o antes e o depois da amostra m59 submetida ao teste de bateria carga-descarga. Na Figura 29a pode-se identificar uma superfície com grãos cúbicos e com a face representada pelo plano (200) como esperada pelo difratograma do Azul da Prússia como

depositado (Figura 18). Pela escala é possível ver que os grãos apresentam tamanhos de $\sim 0,5 \mu\text{m}$. Após o teste de bateria finalizando com a inserção de K^+ , verifica-se que não houve mudança na superfície ainda preservando morfologia original. Entretanto quando visualizamos a imagem ótica da amostra, pode-se observar a mudança de colocação, do azul escuro para um verde claro, cor que se aproxima ao PW, mesmo comportamento que a amostra m53 apresentou (Figura 26b).

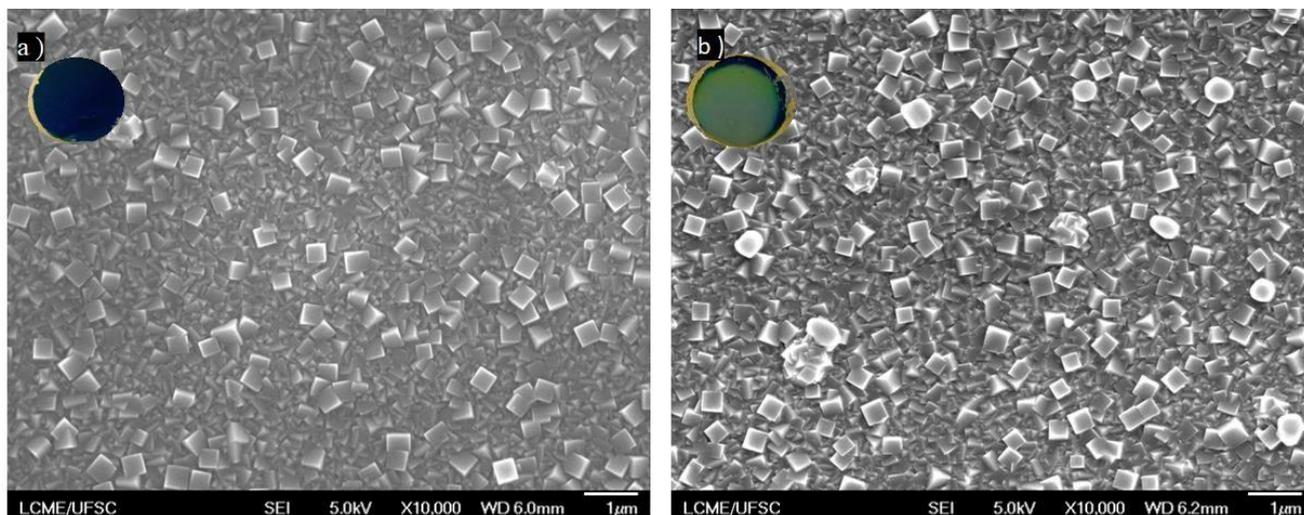


Figura 29- Comparação entre as superfícies do filme de Azul da Prússia da amostra m59 a) antes e b) depois do teste de carga e descarga.

Com as medidas de MEV-FEG foi possível observar que os testes de bateria ou de inserção e retirada de íons, não trouxeram mudanças ou degradação da superfície dos filmes produzidos, fator importante que se corrobora com as informações químicas dadas pelo EDS, afirmando que o processo não ocorre superficialmente, e sim, dentro da estrutura do Azul da Prússia, como o desejado.

4.2.2. Caracterização da estrutura cristalina dos filmes após os testes de carga/descarga

A caracterização morfológica através da Difração de Raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld (MR) auxiliaram o controle das mudanças na estrutura cristalina do Azul da Prússia após os testes de bateria, com a inserção ou retirada de íons de K^+ . A Figura 30a está ilustrada o difratograma completo da amostra representativa, onde são destacados os picos de Au/Si referente ao substrato onde foi depositada o material. A Figura 30b ilustra o conjunto de amostras submetidas nos testes de baterias e a região de interesse, sendo i) PB- Como depositada, ii) m61- Carga, iii) m53- Descarga, iv) m58- Descarga/Carga e v) m59- Carga/Descarga. Esta região foi escolhida pois é onde são encontrados os picos de maior intensidade do PB e posteriormente, a região em que o MR foi aplicado.

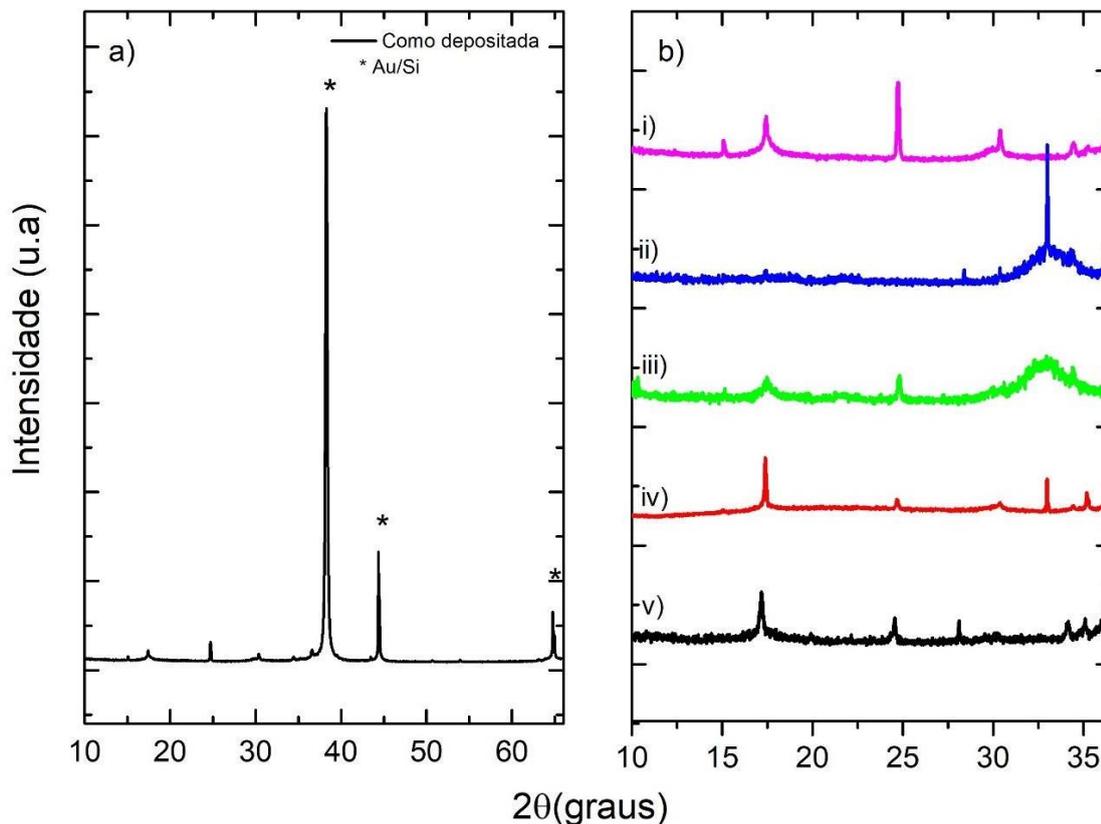


Figura 30- Padrões de DRX a) da amostra representativa do ângulo total e b) das amostras submetidas a testes de baterias dentro da região de interesse; i) PB- Como depositada, ii) m61- Carga, iii) m53- Descarga), iv) m58- Descarga/Carga e v) m59- Carga/Descarga

A Figura 31a ilustra os difratogramas da amostra m53 antes e depois do teste de descarga, assim como os planos cristalinos ($h k l$) identificados no topo do gráfico. É possível observar que o mecanismo inserção de K^+ indica, a partir do DRX (curva em azul), uma contração da rede sendo evidenciado pelo deslocamento dos picos para ângulos maiores. O que é verificado quando realizado o refinamento pelo método de Rietveld (Figura 31b), visto que amostra com inserção de íons o PB apresenta uma fase de $KFe[Fe(CN)_6]$, identificada com o cartão ICSD #77340, com parâmetros de rede $a = b = c = 10,18(6) \text{ \AA}$ representando uma estrutura cúbica de face centrada, com volume de célula unitária $1056,90(6) \text{ \AA}^3$ e densidade aproximada de $1,72(6) \text{ g/cm}^3$. Isto mostra uma diminuição de $0,79(8) \%$ para o volume da célula unitária após a entrada de íons K^+ . Resultado esperado para um processo de intercalação (inserção de K^+ sem mudança de estrutura cristalina) como mostrado e obtido por [61]. A estrutura que representa esta intercalação é mostrada no *inset* da Figura 31b, onde se ilustra uma célula unitária de Azul da Prússia com íons de K^+ (em roxo) nos seus interstícios, como o proposto nos objetivos desta pesquisa.

Para atingir uma boa convergência de dados ($\chi^2 = 2,59(2)$ e $wRp = 0,280(7)$), foi identificado também a fase de KCl, com o cartão ICSD #31232, de pico principal em torno de 33° (2θ) e parâmetros $a = b = c = 3,78(2) \text{ \AA}$, volume de $54,10(0) \text{ \AA}^3$ e densidade aproximada $4,55(6) \text{ g/cm}^3$, o que é relacionada a uma estrutura cúbica de face centrada de grupo espacial $Pm-3m$. A presença desta fase é explicada pela própria técnica do teste de bateria, ao inserir o substrato na solução KCl conforme descrito na Seção 3.2.1, é possível que haja resquícios superficiais de tal composto após a finalização do processo.

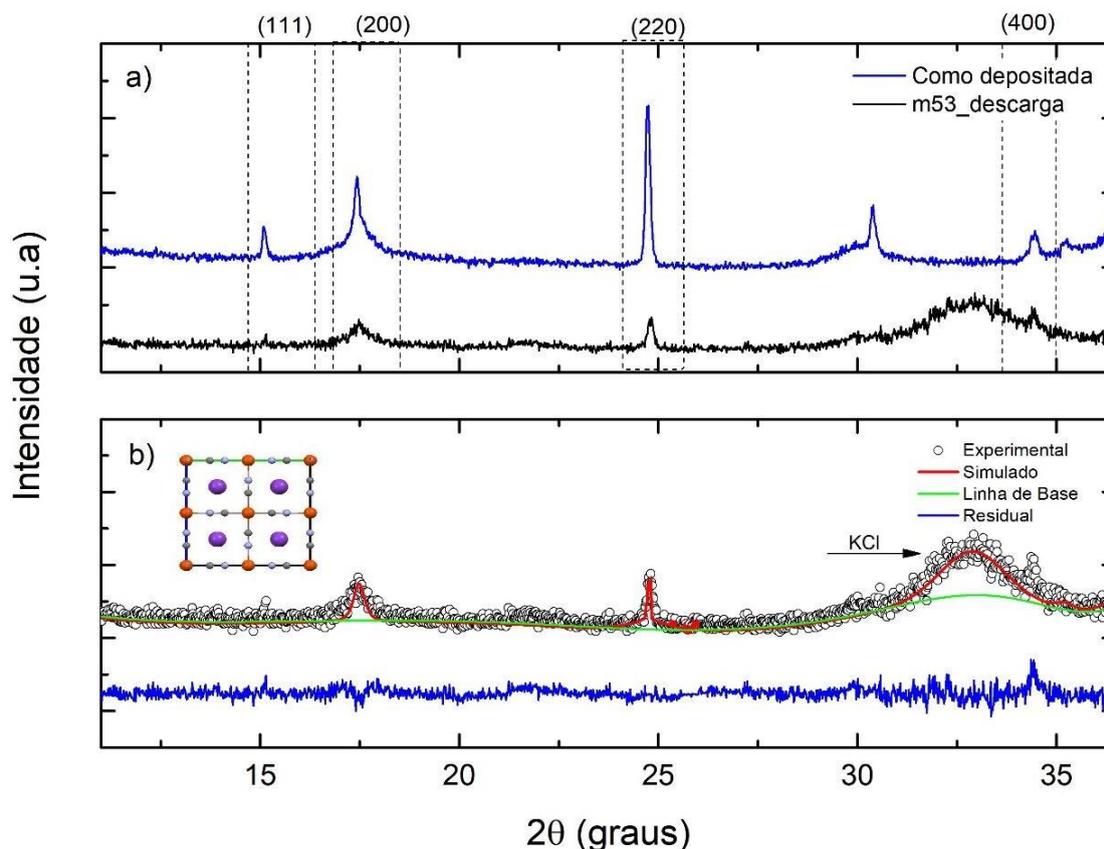


Figura 31- Difratogramas da amostra m53 a) comparação entre o antes e depois do teste de bateria; b) Refinamento MR da amostra m53 após a inserção de K^+ . Inset: célula unitária que exemplifica a intercalação de K^+ na rede do Azul da Prússia. Figura obtida a partir do Software Vesta. (Fonte: Autor)

Na figura 32a são apresentados os difratogramas antes (em preto) e depois (em vermelho) do teste de bateria para a amostra m58. Observa-se que a curva da amostra pura apresenta uma elevação da linha de base a partir de $\sim 11^\circ$ (2θ), gerada pelo efeito de fluorescência causado pelo Ferro. Entretanto este evento não interfere na posição dos picos encontrados visto que a identificação do pico principal foi relacionada ao plano (200) localizado em torno de 17° (2θ) do Azul da Prússia, o que condiz com os cubos observados nas imagens obtidas por MEV-FEG (Fig.26a). Através do refinamento de Rietveld

foi possível calcular os parâmetros de rede do PB, convergindo em valores de $a = b = c = 10,20(2) \text{ \AA}$ para a estrutura cúbica de face centrada, volume de $1061,83(2) \text{ \AA}^3$ e densidade $\rho = 1,34(3) \text{ g/cm}^3$. Com isto, foi obtida uma boa convergência de $2,28(1)$ para χ^2 e $wRp = 0,19(4)$, o que indica a confiabilidade dos dados.

Já para a curva em vermelho, referente a inserção e retirada de íons, verifica-se um pequeno deslocamento dos picos para menores ângulos, o que indica uma célula unitária maior, o que é confirmado pelo refinamento pelo método de Rietveld (MR), cujo difratograma está ilustrado na Figura 32b, que apresentou valores de convergência de $\chi^2 = 2,17(3)$ e $wRp = 0,26(2)$. Os parâmetros de rede para a estrutura cúbica de face centrada para a fase de PB (cartão ICSD #23102) encontrados são de $a = b = c = 10,21(2) \text{ \AA}$, volume $V = 1.064,95(7) \text{ \AA}^3$ e densidade de $1,29(2) \text{ g/cm}^3$. Desta forma verifica-se o aumento de $0,29(4) \%$ em relação ao volume da célula unitária antes da intercalação. O aumento dos valores de parâmetro de rede e de volume de célula unitária são esperados para este processo, visto que houve a inserção e retirada de K^+ , o que indica que a rede contraiu e expandiu o volume após a retirada dos íons de potássio, indicando um relaxamento da rede. Durante a identificação das fases presentes, neste difratograma não foram identificados picos relacionados com a fase de KCl como encontrados anteriormente.

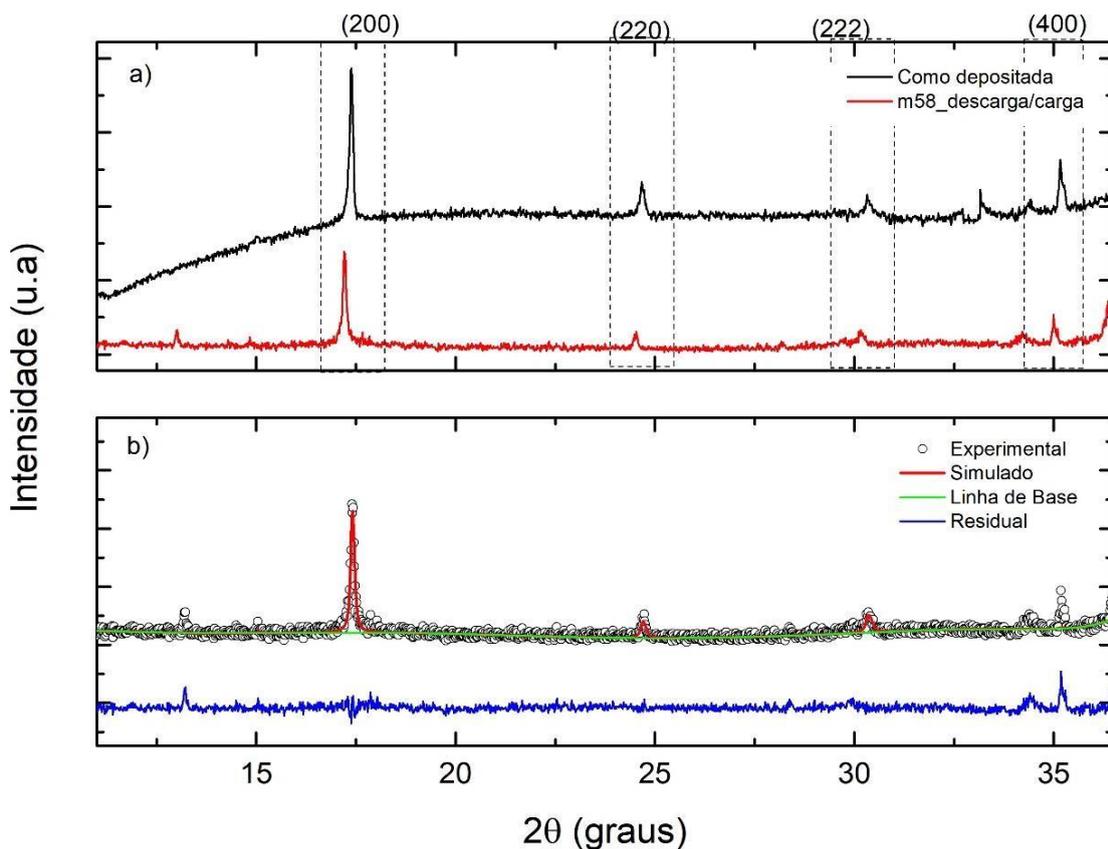


Figura 32- Difratogramas da amostra m58 a) comparação entre o antes e depois do teste de bateria; b) Refinamento MR da amostra m58 após a inserção e retirada de K^+ .

A Figura 33a ilustra os padrões de difração da amostra m59 antes (em preto) e depois (em rosa) do teste de bateria. É possível visualizar que a curva da amostra como depositada apresenta picos bem definidos e seu pico mais intenso pode ser relacionado ao plano (200) do Azul da Prússia atribuído ao crescimento de cubos no filme e conforme com as imagens de MEV-FEG descritas na seção 4.2.1. O refinamento Rietveld (Fig. 33b) resultou em parâmetros de rede da fase cúbica de face centradas do PB, como a fase original, com $a = b = c = 10,20(6) \text{ \AA}$, volume da célula unitária igual a $1,063,08(1) \text{ \AA}^3$, e densidade $1,34(4) \text{ g/cm}^3$. Juntamente foi identificada a fase de KCl, novamente, com valores de parâmetro de rede $a = b = c = 3,98(2) \text{ \AA}$, com volume $63,13(9) \text{ \AA}^3$ e densidade $4,53(1) \text{ g/cm}^3$, com isto os dados do refinamento convergiram em valores de $\chi^2 = 2,90(2)$ e $wRp = 0,10(4)$.

Após o teste de carga/descarga, a amostra m59 apresentou um pequeno aumento em sua rede cristalina, o que indica que os picos tiveram um deslocamento durante a carga, mas não puderam retornar a posição original após a descarga, o que indica que a rede não tem um encolhimento irreversível após a introdução dos íons de K^+ . Este aumento de $0,55(9)\%$ em relação ao volume da célula unitária, pode-se explicar devido ao aumento prévio na primeira parte do teste (carga), e após ele, a rede encolheu para acomodar os íons de K^+ sem mudar o tipo de estrutura. Isto é confirmado

pelos resultados do refinamento MR, que atingiu valores de parâmetro de rede $a = b = c = 10,22(5)$, volume $1069,03(0) \text{ \AA}^3$ e densidade $1,74(8) \text{ g/cm}^3$.

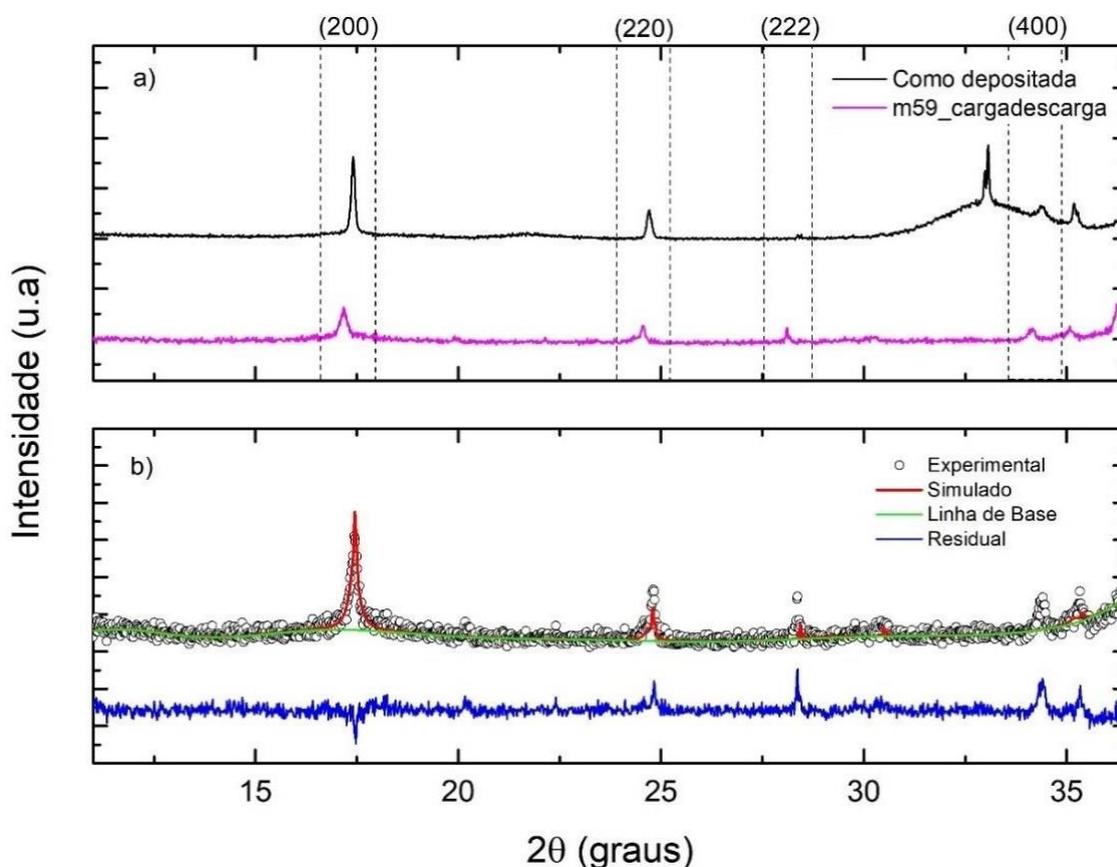


Figura 33- Difratomogramas da amostra m59 a) comparação entre o antes e depois do teste de bateria; b) Refinamento MR da amostra m59 após a retirada e inserção de K^+ .

Na Figura 34 são ilustrados os padrões de DRX para a amostra m61 antes (preto) e depois (verde) do teste de bateria. A curva em preto, referente a amostra pura de PB, é possível observar picos de baixa intensidade sendo possível encontrar os valores dos parâmetros de rede através do refinamento MR. Foi calculado um aumento de $0,63(1)\%$ dos parâmetros de rede (de $10,12(9) \text{ \AA}$ para $10,193(3) \text{ \AA}$) e de $1,89(8) \%$ (de $1039,20(1) \text{ \AA}^3$ para $1059,02(4) \text{ \AA}^3$) em relação ao volume da célula unitária. Este aumento está em conforme com o esperado e descrito na literatura visto que, durante o processo de deposição do material existe uma porcentagem de potássio (ver seção 4.2.1) no Azul da Prússia, e com a sua retirada, a estrutura sofre um relaxamento que provoca parâmetros de rede maiores. Os dados são confirmados pelos valores de convergência do refinamento de $\chi^2 = 1,80(4)$ e $wRp = 0,11(2)$. Diferente do mostrado após o teste de carga, não há indícios da presença de íons de K^+ , como mostra a célula unitária presente no *inset* da Figura 34b.

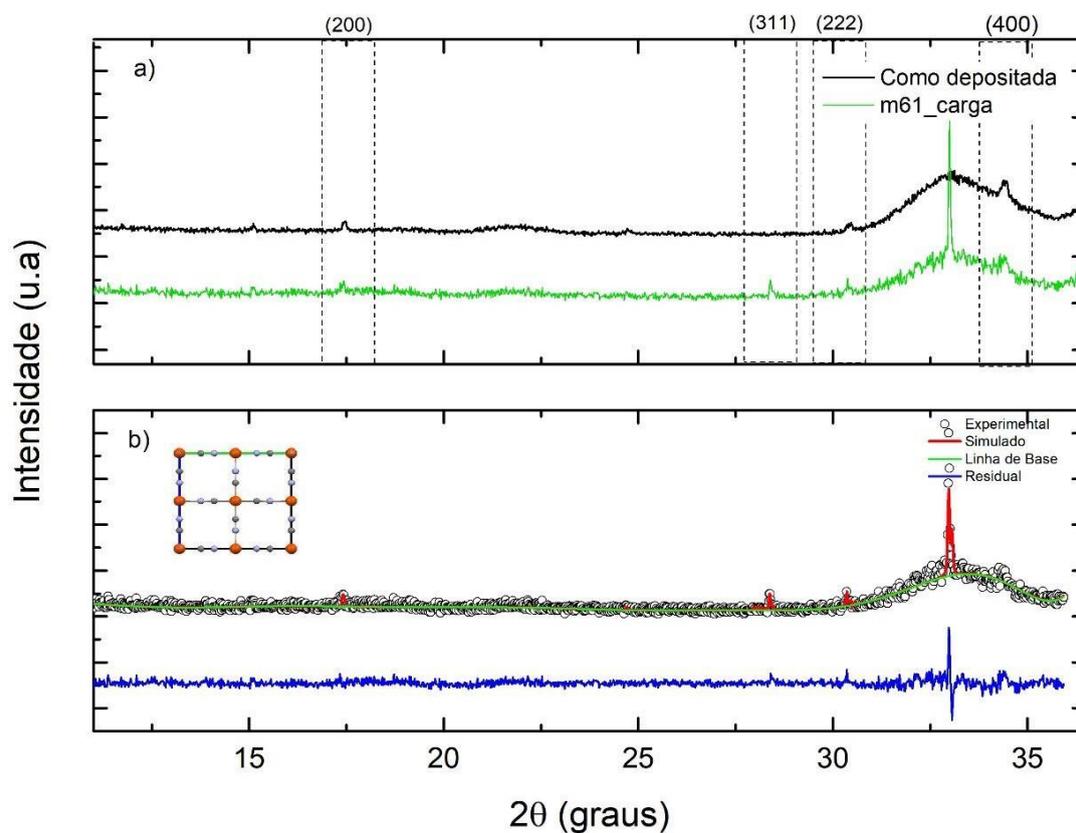


Figura 34- Difratomogramas da amostra m61 a) comparação entre o antes e depois do teste de bateria; b) Refinamento MR da amostra m61 após a retirada de K^+ .

Durante os testes de carga & descarga das amostras aqui analisadas, foi acompanhado o pico que está associado ao plano (200), pico principal da fase de Azul da Prússia, e seus deslocamentos conforme o tipo de teste aplicado. Na Figura 35a ilustra o plano de difração (200) para as amostras como depositada (em preto), m53 (em azul) e m61 (em laranja), e os respectivos volumes de célula unitária ilustrados ao lado (Fig. 35b). No ponto de vista do volume da célula unitária, é possível observar uma redução da rede em 0,79(8) % no processo de entrada do íon de K^+ em relação a rede original, e para a saída, uma expansão de 1,89(8)% comparada a original. Interessante ressaltar que não foram feitas comparações entre amostras, mas sim, com o antes e depois dos tratamentos, cujos valores estão descritos na Tabela 6.

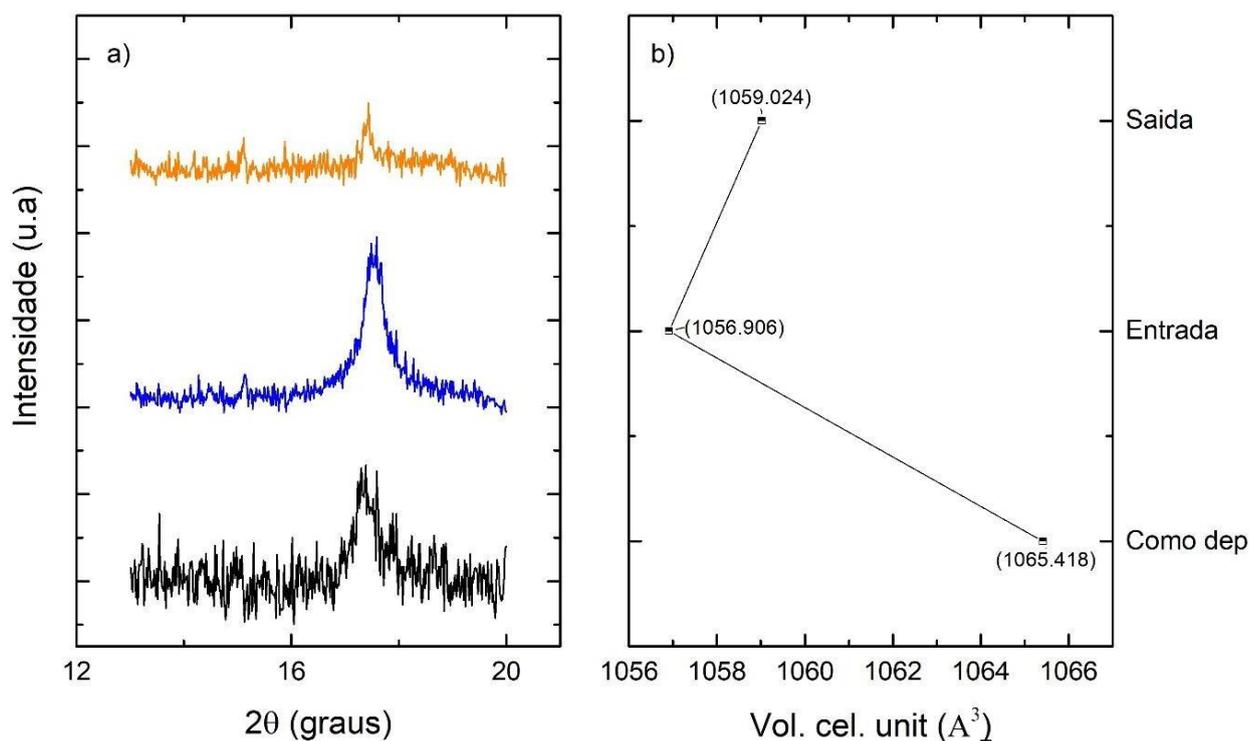


Figura 35- Plano de difração (200) para as amostras Como Depositada (em preto), m53- Entrada (em azul) e m61- Saída (em laranja), e b) os respectivos volumes de célula unitária. (Fonte: Autor)

Tabela 6- Comparação dos valores de volume de células unitária para cada processo.

Processo	Volume cel. Unit. (Å ³)	Porcentagem (%)
m61- Como depositada	1039.201	
m61-Carga	1059.024	+ 1,898
m53-Como depositada	1065.418	
m53-Descarga	1056.906	- 0,798
m58-Como Depositada	1061.832	
m58-Desc/Carga	1064.957	+ 0,294
m59-Como Depositada	1063.081	
m59-Carga/Desc	1069.03	+ 0,559

4.2.3. Espectroscopia Raman

Na Figura 36 são apresentados todos os espectros obtidos das medidas de Raman para as amostras que foram depositadas em +0,30 V com 10 mC de carga e sendo a sequência de PB- Como depositado, m61- Carga, m53- Descarga, m58- Descarga/Carga e m59- Carga/Descarga.

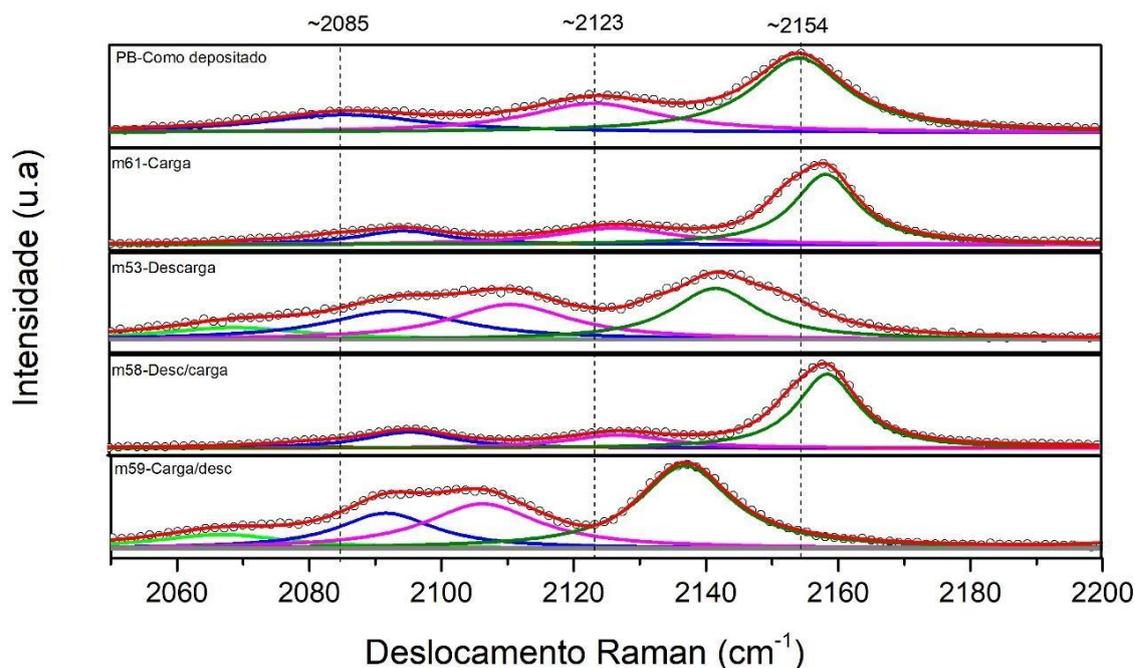


Figura 36- Espectros das amostras após o teste de baterias sendo a sequência Pb- Como depositado, m61-Carga, m53- Descarga, m58- Descarga/Carga e m59- Carga/Descarga.

É possível observar que os picos mudam gradualmente suas posições durante os testes de bateria. Neste caso, as amostras que terminaram com o teste de carga, notam-se que os picos Raman tiveram um aumento na intensidade relativa do modo A_{1g} (2154cm^{-1}) seguido de um deslocamento para o azul, frequências maiores, que devido a distorção local da rede relacionada ao aumento no estado de valência médio do Fe ($\text{Fe}^{II} \mapsto \text{Fe}^{III}$) [62], consistente com o processo da saída de K^+ . Enquanto para as amostras que finalizaram em descarga, os picos Raman se deslocaram para o vermelho, frequências menores, maiores comprimentos de onda, em relação a amostra como depositada, seguido de divisões entre $2060,0$ e $2110,0\text{ cm}^{-1}$, o que pode ser causado por baixa simetria devido a perturbações eletrônicas da forte interação de K^+ com CN ligações durante a inserção que geraram estados com tripla degenerescência [61].

A partir dos resultados obtidos por espectroscopia Raman, entendeu-se que a sequência dos processos influencia na estabilidade/reversibilidade estrutural da rede do Azul da Prússia após entradas e saídas de K. Logo pode-se sugerir que a sequência finalizando em carga (descarga/carga ou apenas carga, mostra-se mais viável. Além de que há indícios de que o armazenamento de K depende fortemente dos estados de valência do par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ presentes na estrutura do PB [63].

A Figura 37 abaixo ilustra os espectros deconvoluídos das amostras que passaram pelos processos de a) carga (saída), b) descarga (entrada), c) descarga e carga (entrada e saída de íons) e d) carga e descargada (saída e entrada de íons)

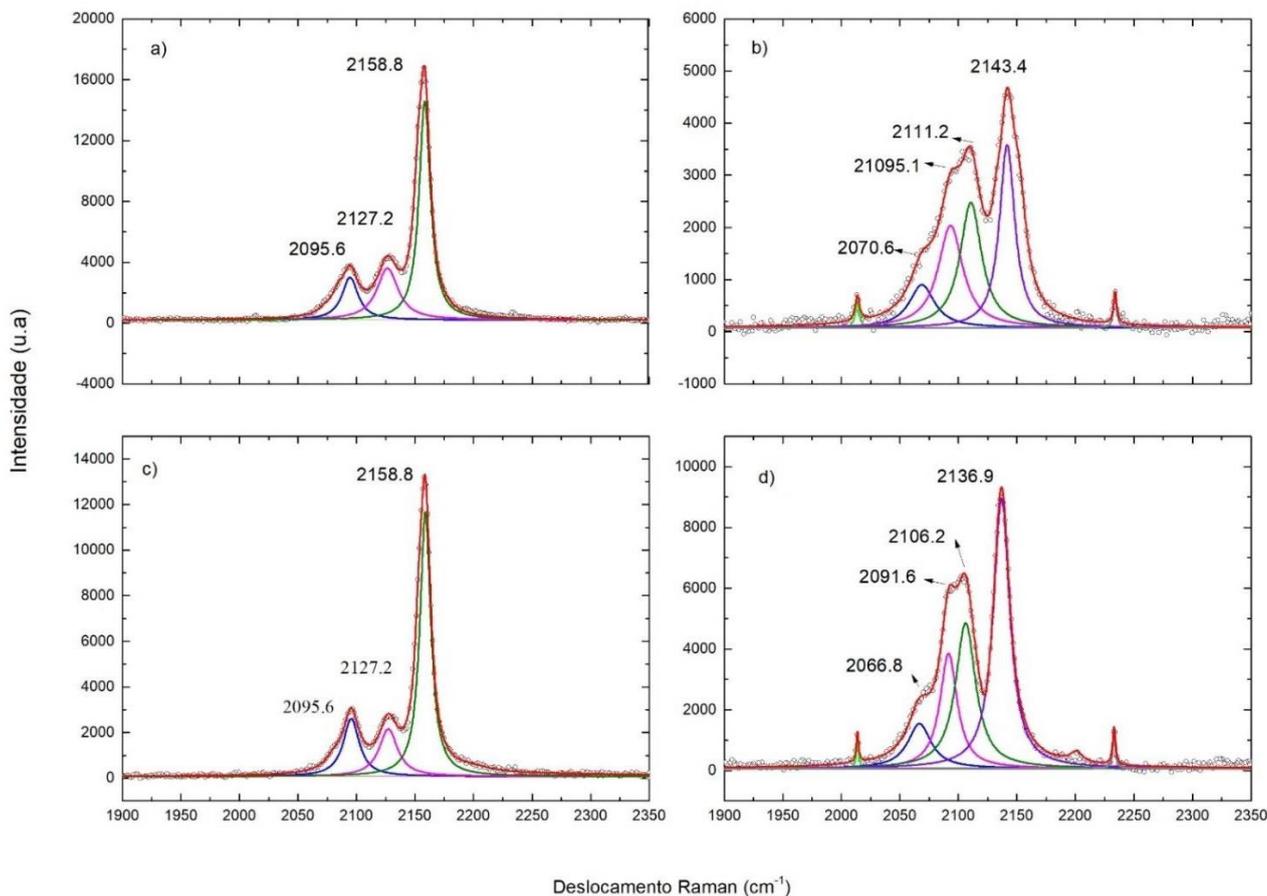


Figura 37- Espectros de Raman deconvoluídos para as amostras após os testes de baterias: a) carga (saída de íons), b) descarga (entrada de íons), c) descarga e carga (entrada e saída de íons) e d) carga e descargada (saída e entrada de íons).

4.2.4. Análise do gap ótico

A Figura 38 ilustra os espectros, onde é possível observar que as amostras de Azul da Prússia como depositadas, elas apresentam duas transições óticas, a primeira entre 1,44 – 1,70 eV, e a segunda entre 2,23 – 2,42 eV. As transições encontradas nesta pesquisa também são vistas em estudo anterior do mesmo grupo LFFS (1,27 e 3,33 eV), onde foi possível indicar através de cálculos de DFT, que o PB é um semiconductor extrínseco de gap direto, e que estas transições de orbitais são relacionadas com a transição de FeIII para FeII e, FeII para FeIII, respectivamente [64]. Entretanto, por ser uma estrutura

molecular complexa, não existe consenso quanto o gap visto que alguns artigos reportam transições indiretas [65], deixando uma discussão em aberto.

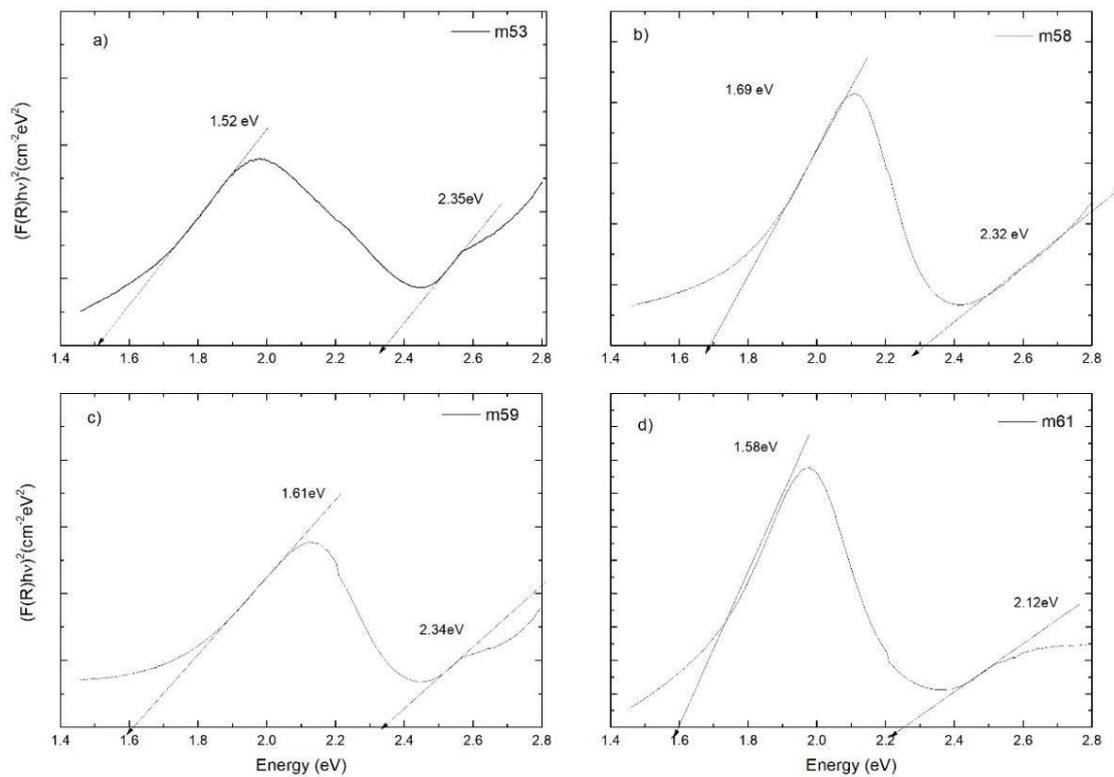


Figura 38- Espectros calculados para as amostras como depositadas de Azul da Prússia a) m53, b) m58, c) m59 e d) m61.

Através das medidas de reflectância por meio da aplicação do método de Kubleka-Munk (eq.7) foi possível encontrar o valor do gap ótico das amostras antes e depois dos testes de baterias. Considerando todas as amostras antes do teste, o valor do gap ótico calculado para o PB foi de 1.60 eV, uma diferença de 8% comparada ao primeiro valor encontrado na literatura [66]. Os valores de gap ótico para as amostras antes dos testes estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7- Valores de gap ótico para as amostras antes do teste de bateria.

Amostras	Gap ótico (eV)
m53	1,52
m58	1,69
m59	1,61
m61	1,58

A Figura 39 ilustra o plot de para as amostras de PB após os testes de bateria. Para as amostras que terminaram com a descarga (inserção de íons), é possível identificar apenas uma das transições observadas anteriormente, esta diferença mostra que ao serem inseridos íons de potássio na rede do Azul da Prússia, houve uma perturbação na estrutura fazendo com que só possa ser observada uma única transição permitida, além de terem sido calculados valores de gap maiores quando comparados ao valor original. Já para as amostras que finalizaram os testes de carga (Fig. 39b e Fig. 39d), verificou-se que não houve mudança significativas ou aparecimento de novas transições, mas com relação a gap notou-se uma diminuição no valor, que são mostrados na Tabela 8.

Olhando para primeira transição encontrada, referente a transição de FeIII para FeII, seu valor é um pouco diferente quando comparado ao estudo teórico realizado por S. Bromley et al [67], cujo valor encontrado foi de 1,15 eV para o átomo de potássio intersticial em estruturas de Azul da Prússia. Entretanto, o próprio autor define que as propriedades eletrônicas e estruturais podem ser influenciadas por mudanças na estequiometria, o que nos leva a aceitar a diferença entre os valores encontrados.

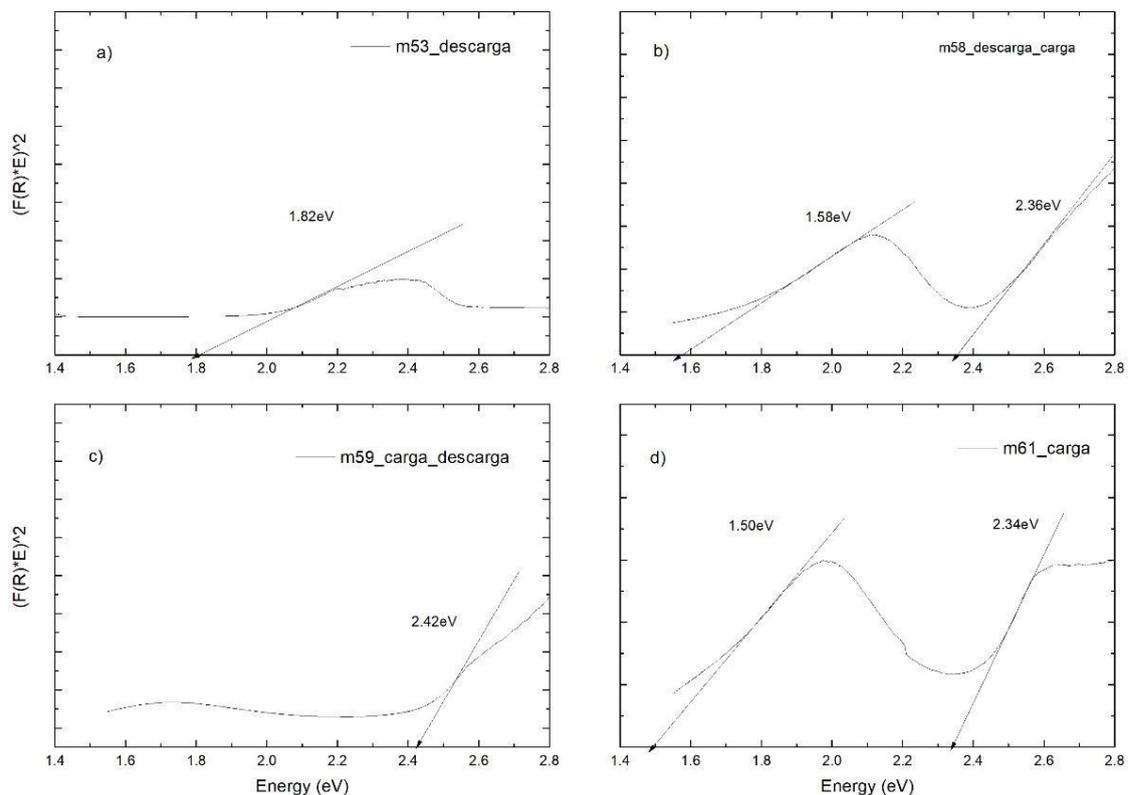


Figura 39- Plot de Kubelka-Munk para as amostras a) m53 b) m58, c) m59 e d) m61 após os testes de bateria

Tabela 8- Valores encontrados para os gaps das amostras antes e depois do teste de bateria.

Amostra	Processo	Gap ótico (eV)
m53	Descarga	1,82
m61	Carga	1,50
m58	Descarga/Carga	1,58
m59	Carga/Descarga	2,42

5. Conclusões

Nesta pesquisa foram estudados as reações eletroquímicas e o entendimento delas nas curvas de voltametria cíclicas, permitindo estipular um valor de potencial para a produção dos filmes de Azul da Prússia em substratos de Au/Si através da técnica de eletrodeposição. Estes foram produzidos com morfologia cúbica e orientação preferencial [200]. Durante a caracterização química foi concluído que os filmes de PB contêm em torno de 71,16% de Fe e 28,84% de K com desvio padrão de 1,44% , mostrando uma razão de concentrações de $\pm 3:1$. Sua estrutura cristalina é de uma rede cúbica de face centrada com parâmetros de rede de 10,21(3) Å. Durante os estudos óticos foi possível observar duas transições eletrônicas, em 1,52 eV e outra em 2,35 eV, classificando o Azul da Prússia como semicondutor de gap direto de 1,60 eV.

A inserção e retirada de íons de K^+ da rede cristalina do Azul da Prússia, permitiu entender o que acontece no funcionamento de uma bateria eletroquímica. Estruturalmente foi possível concluir que, a presença de íons de K^+ na rede cúbica induz uma diminuição dos parâmetros de rede em média de 0,79(8) % do volume da célula unitária. Isto corrobora a teoria da intercalação, sendo reversível o processo de inserção íons em sítios de rede vazios da rede cristalina hospedeira, o que mantém conservada (estável) a estrutura cristalina

O teste de bateria (carga e descarga) não teve influência na morfologia do composto gerado, visto que esta foi preservada em todos os testes realizados, confirmando que o processo não acontece só na superfície do filme, mas sim nos sítios intersticiais da estrutura cristalina do Azul da Prússia. O mesmo pode ser concluído sobre as medidas óticas, visto que não houve mudanças significativas ou aparecimento de novas transições.

A análise química confirma que os testes que finalizaram em descarga, apresentaram um aumento de potássio como era esperado e os testes que finalizaram em carga, se mantiveram estáveis, corroborando a teoria de inserção e extração dos íons da rede em dispositivos de armazenamento de energia.

Em resumo, o estudo realizado confirma que o processo de eletrodeposição de filmes de PB é eficiente para gerar um composto cristalinamente estruturado. O processo de carga e descarga de íons de K^+ por via eletroquímica, em meio aquoso, não modifica significativamente a morfologia e estrutura cristalina da PB. A propriedade ótica é alterada, condição esperada em função de mudanças nos estados de oxidação do Fe ao longo do processo de carga/descarga.

6. Referências

- [1] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R.M. Torresi, Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio, *Quim. Nova.* 25 (2002) 287–299. doi:10.1590/S0100-40422002000200017.
- [2] N.C. Pesquero, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio, *Cerâmica.* 54 (2008) 233–244. doi:10.1590/s0366-69132008000200014.
- [3] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, Sodium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 947–958. doi:10.1002/adfm.201200691.
- [4] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 172–175. doi:10.1016/j.elecom.2015.09.002.
- [5] A. Eftekhari, Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode, *J. Power Sources.* 126 (2004) 221–228. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.08.007.
- [6] J.F. Keggin, F.D. Miles, Structures and formulæ of the prussian blues and related compounds, *Nature.* 137 (1936) 577–578. doi:10.1038/137577a0.
- [7] M. Ohara, A.S. Hameed, K. Kubota, A. Katogi, K. Chihara, T. Hosaka, S. Komaba, A vanadium-based oxide-phosphate-pyrophosphate framework as a 4 v electrode material for K-ion batteries, *Chem. Sci.* 12 (2021) 12383–12390. doi:10.1039/d1sc03725k.
- [8] C. Wang, W. Tang, Z. Yao, B. Cao, C. Fan, Potassium perylene-tetracarboxylate with two-electron redox behaviors as a highly stable organic anode for K-ion batteries, *Chem. Commun.* 55 (2019) 1801–1804. doi:10.1039/c8cc09596e.
- [9] W. Wang, Y. Gang, Z. Hu, Z. Yan, W. Li, Y. Li, Q.F. Gu, Z. Wang, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou, Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–9. doi:10.1038/s41467-020-14444-4.
- [10] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J.B. Goodenough, Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6544–6546. doi:10.1039/c2cc31777j.
- [11] H.J. Buser, A. Ludi, D. Schwarzenbach, W. Petter, The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2704–2710. doi:10.1021/ic50177a008.
- [12] C. Gervais, M.A. Languille, S. Réguer, M. Gillet, S. Pelletier, C. Garnier, E.P. Vicenzi, L. Bertrand, Why does Prussian blue fade? Understanding the role(s) of the substrate, *J. Anal. At.*

Spectrom. 28 (2013) 1600–1609. doi:10.1039/c3ja50025j.

[13] R. Attaallah, D. Elfadil, A. Amine, Screening study of enzymatic inhibition of medicinal plants for the treatment of diabetes using a glucometer biosensor approach and optical method, *J. Herb. Med.* 28 (2021) 100441. doi:10.1016/j.hermed.2021.100441.

[14] X. Jia, X. Cai, Y. Chen, S. Wang, H. Xu, K. Zhang, M. Ma, H. Wu, J. Shi, H. Chen, Perfluoropentane-encapsulated hollow mesoporous prussian blue nanocubes for activated ultrasound imaging and photothermal therapy of cancer, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 4579–4588. doi:10.1021/am507443p.

[15] C. Thammawong, P. Opaprakasit, P. Tangboriboonrat, P. Sreearunothai, Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013). doi:10.1007/s11051-013-1689-z.

[16] A.K. Vipin, B. Hu, B. Fugetsu, Prussian blue caged in alginate/calcium beads as adsorbents for removal of cesium ions from contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 258–259 (2013) 93–101. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.04.024.

[17] L. Li, Z. Hu, Y. Lu, C. Wang, Q. Zhang, S. Zhao, J. Peng, K. Zhang, S.L. Chou, J. Chen, A Low-Strain Potassium-Rich Prussian Blue Analogue Cathode for High Power Potassium-Ion Batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 60 (2021) 13050–13056. doi:10.1002/anie.202103475.

[18] V.D. Neff, Some Performance Characteristics of a Prussian Blue Battery, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1382–1384. doi:10.1149/1.2114121.

[19] W. Wang, Y. Gang, Z. Hu, Z. Yan, W. Li, Y. Li, Q.F. Gu, Z. Wang, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou, Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–9. doi:10.1038/s41467-020-14444-4.

[20] B. Paulitsch, J. Yun, A.S. Bandarenka, Electrodeposited Na₂VO_x[Fe(CN)₆] films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 8107–8112. doi:10.1021/acsami.6b15666.

[21] Z. Liu, G. Pulletikurthi, F. Endres, A Prussian Blue/Zinc Secondary Battery with a Bio-Ionic Liquid-Water Mixture as Electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 12158–12164. doi:10.1021/acsami.6b01592.

[22] J.C. Pramudita, D. Sehwat, D. Goonetilleke, N. Sharma, An Initial Review of the Status of Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–21.

doi:10.1002/aenm.201602911.

[23] M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, Electrical energy storage for transportation - Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7854–7863. doi:10.1039/c2ee21892e.

[24] P. Marzak, J. Yun, A. Dorsel, A. Kriele, R. Gilles, O. Schneider, A.S. Bandarenka, Electrodeposited Na₂Ni[Fe(CN)₆] Thin-Film Cathodes Exposed to Simulated Aqueous Na-Ion Battery Conditions, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 8760–8768. doi:10.1021/acs.jpcc.8b00395.

[25] W. Ren, X. Yao, C. Niu, Z. Zheng, K. Zhao, Q. An, Q. Wei, M. Yan, L. Zhang, L. Mai, Cathodic polarization suppressed sodium-ion full cell with a 3.3 V high-voltage, *Nano Energy.* 28 (2016) 216–223. doi:10.1016/j.nanoen.2016.08.010.

[26] Y. Wang, X. Yu, S. Xu, J. Bai, R. Xiao, Y.S. Hu, H. Li, X.Q. Yang, L. Chen, X. Huang, A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–7. doi:10.1038/ncomms3365.

[27] C. Zhang, Y. Xu, M. Zhou, L. Liang, H. Dong, M. Wu, Y. Yang, Y. Lei, Potassium Prussian Blue Nanoparticles: A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017). doi:10.1002/adfm.201604307.

[28] A. Zhou, W. Cheng, W. Wang, Q. Zhao, J. Xie, W. Zhang, H. Gao, L. Xue, J. Li, Hexacyanoferrate-Type Prussian Blue Analogs: Principles and Advances Toward High-Performance Sodium and Potassium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 1–35. doi:10.1002/aenm.202000943.

[29] K. Itaya, I. Uchida, V.D. Neff, Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 162–168. doi:10.1021/ar00126a001.

[30] Z. Li, K. Xiang, W. Xing, W.C. Carter, Y.M. Chiang, Reversible aluminum-ion intercalation in prussian blue analogs and demonstration of a high-power aluminum-ion asymmetric capacitor, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1–6. doi:10.1002/aenm.201401410.

[31] Y. Liu, Y. Qiao, W. Zhang, Z. Li, X. Ji, L. Miao, L. Yuan, X. Hu, Y. Huang, Sodium storage in Na-rich Na_xFeFe(CN)₆ nanocubes, *Nano Energy.* 12 (2015) 386–393. doi:10.1016/j.nanoen.2015.01.012.

[32] B.F. Baggio, SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE AZUL DA PRÚSSIA POR VARREDURA CÍCLICA DE POTENCIAL, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2014.

- [33] R.G. Delatorre, M.L. Munford, R. Zandonay, V.C. Zoldan, A.A. Pasa, W. Schwarzacher, M.S. Meruvia, I.A. Hümmelgen, p -type metal-base transistor, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). doi:10.1063/1.2202825.
- [34] Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, 2014.
- [35] and E.W.B. Jay A. Switzer, Chen-Jen Hung, Ling-Yuang Huang, Eric R. Switzer, Daniel R. Kammler, Teresa D. Golden, *Electrochemical Self-Assembly of Copper/Cuprous Oxide Layered Nanostructures*, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3530–3531. doi:10.1021/ja974366w.
- [36] J. WANG, *Analytical electrochemistry*, 2a ed., New Jersey, n.d.
- [37] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *Cyclic voltammetry*, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702–706. doi:10.1021/ed060p702.
- [38] R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsk, *Iron Hexacyanoferrate Films: Spectroelectrochemical Distinction and Electrodeposition Sequence of “Soluble” (K⁺-containing) and “Insoluble” (K⁺-free) Prussian Blue, and Composition Changes in Polyelectrochromic Switching*, *J. Chem. Soc.* (1984) 2059–2061.
- [39] A.A. Karyakin, *Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications*, *Electroanalysis*. 13 (2001) 831–835. doi:10.1002/1521-4109(200106)13:103.0.CO;2-Z.
- [40] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, *Simple capacitors to supercapacitors - An overview*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1196–1217.
- [41] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, *Review on supercapacitors: Technologies and materials*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1189–1206. doi:10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [42] J.G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M.J. Choi, H.Y. Chung, S. Park, *A review of lithium and non-lithium based solid state batteries*, *J. Power Sources*. 282 (2015) 299–322. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.054.
- [43] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*, *J. Power Sources*. 157 (2006) 11–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [44] A. Volta, *On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds*, *Philos. Trans. R. Soc. London*. 90 (1800) 403–431. doi:10.1098/rstl.1800.0018.
- [45] B. Scrosati, *History of lithium batteries*, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 1623–1630. doi:10.1007/s10008-011-1386-8.

- [46] Olof Ramström, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019: LITHIUM-ION BATTERIES, R. Swedish Acad. Sci. (2019) 0–13. <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf>.
- [47] G. Cao, Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Application, Imperial C, Washington, USA, 2004.
- [48] Engineering nanostructures and surface chemistry of efficient lithium ion intercalation electrodes, University of Washington, 2010.
- [49] J.B. Goodenough, K.S. Park, The Li-ion rechargeable battery: A perspective, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 1167–1176. doi:10.1021/ja3091438.
- [50] C. Vicente, MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE FASES ELETRODEPOSITADAS DO AZUL DA PRÚSSIA, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2019.
- [51] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores, 2007.
- [52] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 2014.
- [53] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), in: 2004.
- [54] R.S. Czernuszewicz, M.B. Zaczek, Resonance Raman Spectroscopy, Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem. (2011). doi:10.1103/PhysRevB.53.10728.
- [55] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 1996. doi:10.1016/0022-5096(57)90051-0.
- [56] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 6814–6817. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [57] M.F. Alamini, R.C. Da Silva, V.C. Zoldan, E.A. Isoppo, U.P. Rodrigues Filho, F.D.A. Aarão Reis, A.N. Klein, A.A. Pasa, Normal versus anomalous roughening in electrodeposited Prussian Blue layers, Electrochem. Commun. 13 (2011) 1455–1458. doi:10.1016/j.elecom.2011.09.025.
- [58] H.J. BUSER, D. SCHWARZENBACH, W. FETTER, A. LUDI, The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Inorg. Chem. 16 (1977) 35–37.
- [59] G. Moretti, C. Gervais, Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue, J. Raman Spectrosc. 49 (2018) 1198–1204. doi:10.1002/jrs.5366.

- [60] S.F.A. Kettle, E. Diana, E. Boccaleri, P.L. Stanghellini*, The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: Double bridging cyanides, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2409–2416. doi:10.1002/ejic.201000265.
- [61] H. Li, J. Huang, K. Yang, Z. Lu, S. Yan, H. Su, C. Liu, X. Wang, B. Ren, Operando Electrochemical X-ray Diffraction and Raman Spectroscopic Studies Revealing the Alkali-Metal Ion Intercalation Mechanism in Prussian Blue Analogues, *J. Phys. Chem. Lett.* 13 (2022) 479–485. doi:10.1021/acs.jpcclett.1c03918.
- [62] M. Qin, W. Ren, J. Meng, X. Wang, X. Yao, Y. Ke, Q. Li, L. Mai, Realizing Superior Prussian Blue Positive Electrode for Potassium Storage via Ultrathin Nanosheet Assembly, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 11564–11570. doi:10.1021/acssuschemeng.9b01454.
- [63] S. Chong, Y. Chen, Y. Zheng, Q. Tan, C. Shu, Y. Liu, Z. Guo, Potassium ferrous ferricyanide nanoparticles as a high capacity and ultralong life cathode material for nonaqueous potassium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 22465–22471. doi:10.1039/c7ta08139a.
- [64] B.F. Baggio, C. Vicente, S. Pelegrini, C.C.P. Cid, I.S. Brandt, M.A. Tumelero, A.A. Pasa, Morphology and structure of electrodeposited Prussian Blue and Prussian white thin films, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 15–21. doi:10.3390/ma12071103.
- [65] F.S. Hegner, J.R. Galán-Mascarós, N. López, A Database of the Structural and Electronic Properties of Prussian Blue, Prussian White, and Berlin Green Compounds through Density Functional Theory, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 12851–12862. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02200.
- [66] M.B. Robin, The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 337–342.
- [67] J.C. Wojdeł, S.T. Bromley, Band gap variation in Prussian Blue via cation-induced structural distortion, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 24294–24298. doi:10.1021/jp064517u.