



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Programa de Pós-Graduação em Física

Maria Vitória Cavalheiro Issler

**Cálculos *ab initio* da ocupação de íons em sítios
intersticiais do Azul da Prússia**

Florianópolis - SC
2025

Maria Vitória Cavalheiro Issler

**Cálculos *ab initio* da ocupação de íons em sítios
intersticiais do Azul da Prússia**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa Ca-
tarina para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa.
Coorientador: Prof. Dr. Milton Andre Tumelero.

Florianópolis - SC
2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Issler, Maria Vitória Cavalheiro
Cálculos ab initio da ocupação de íons em sítios
intersticiais do Azul da Prússia / Maria Vitória Cavalheiro
Issler ; orientador, André Avelino Pasa, coorientador,
Milton Andre Tumelero, 2025.
82 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Física. 2. Azul da Prússia. 3. Sítios intersticiais.
4. Teoria do Funcional da Densidade. 5. intercalação. I.
Pasa, André Avelino. II. Tumelero, Milton Andre . III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Física. IV. Título.

Maria Vitória Cavalheiro Issler

Cálculos *ab initio* da ocupação de íons em sítios intersticiais do Azul da Prússia

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado, em 31 de julho de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Ricardo Faccio
Universidad de la República (Udelar)

Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
Universidade de São Paulo (USP/IQ-São Carlos)

Prof^a. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF/UFRGS)

Prof^a. Dra. Deise Schafer
Universidade Federal de Santa Catarina (FSC/UFSC)

Dra. Bruna Fernanda Baggio
Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM)

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

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. André Avelino Pasa
Orientador

Florianópolis-SC, 2025.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha querida mãe Vera, que é uma inspiração e a pessoa mais resiliente que conheço. Ao meu pai Sidnei e ao meu irmão Andrei, por todo o apoio e esforço que depositaram em mim, durante todos esses anos. A saudade nunca diminui.

À Alyne, que é a pessoa mais importante da minha vida. Muito obrigada pela paciência, confiança e todo o apoio incondicional.

À minha amiga Ketlien, que mesmo de longe, é a melhor amiga que existe. Muito obrigada por todas as risadas juntas (e choros).

Aos meus colegas do LFFS, por todos os momentos que compartilhamos. Ao Alex e José, pelas experiências (e problemas) partilhados, pela convivência e companheirismo.

Um agradecimento muito especial aos professores André Pasa e Milton Tumelero, com quem aprendi muito nesses quatro anos. Muito obrigada pela orientação, pelas oportunidades e pelos ensinamentos que levarei durante toda a vida.

Por fim, meu agradecimento à UFSC, ao PPGFSC e ao CNPQ, pelo incentivo e possibilidade da realização deste trabalho.

RESUMO

O Azul da Prússia (PB) e seus análogos são compostos ricos em novas propriedades magnéticas, ópticas e fenômenos eletroquímicos, sendo uma classe de materiais promissores para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, especialmente em baterias secundárias de sódio e potássio. As propriedades do PB são originadas pela valência mista de seus átomos de ferro e pela presença de grandes sítios intersticiais na sua estrutura cristalina cúbica, que podem estar vazios ou preenchidos por metais alcalinos através da intercalação de íons. Neste trabalho, foi realizada uma investigação para avaliar os efeitos da intercalação de íons de lítio, sódio, potássio e rubídio na estrutura cristalina do PB e do Branco da Prússia (PW), em suas formas solúveis e insolúveis, com o objetivo de entender as distorções e transições de fases causadas pela inserção desses íons na rede cristalina. Para isso, cálculos de primeiros princípios fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados através da utilização do pacote de simulação VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). Inicialmente, foi avaliada a correção de Hubbard U mais adequada para essa classe de materiais, seguida pela análise das propriedades eletrônicas e vibracionais do PB. Os resultados das intercalações indicam que a estrutura cristalina resultante é mais influenciada pela quantidade de íons alcalinos intercalados e pelos sítios de ocupação preferenciais dentro da célula unitária, do que pelo tipo específico do íon. Além disso, as simulações das estruturas são comparadas com dados experimentais de amostras eletrodepositadas de $KFe[Fe(CN)_6]$ e $K_2Fe[Fe(CN)_6]$. A análise da comparação dos padrões de difração de raios-X indica que o PB solúvel pode ser obtido quando o potencial de deposição é definido logo acima da reação de redução do ferro, enquanto a forma solúvel do PW pode ser produzida quando o potencial é definido abaixo dele. Em comparação, o emprego de um potencial substancialmente menor pode resultar no PW insolúvel, que apresenta uma estrutura mais distorcida e menos densa. Essas descobertas ajudam a melhor compreender a estrutura dos PBAs e a presença de transições de fase cristalina no processo de carga/descarga, contribuindo para o avanço da aplicação desses materiais como dispositivos mais sustentáveis de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Azul da Prússia; sítios intersticiais; intercalação; DFT.

ABSTRACT

Prussian Blue (PB) and its analogues are compounds rich in new magnetic, optical and electrochemical properties, being a class of promising materials for application in energy storage devices, especially in sodium and potassium secondary batteries. The properties of PB originate from the mixed valence of its iron atoms and the presence of large interstitial sites in its cubic crystalline structure, which can be empty or filled by alkali metals through the intercalation of ions. In this work, an investigation was carried out to evaluate the effects of intercalation of lithium, sodium, potassium and rubidium ions on the crystal structure of PB and its analogue Prussian White (PW), in their soluble and insoluble forms, aiming to understand the distortions and phase transitions caused by the insertion of these ions into the crystal lattice. For this purpose, first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) were performed using the VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) simulation package. Initially, the most appropriate Hubbard U correction for this class of materials was evaluated, followed by an analysis of the electronic and vibrational properties of PB. The results indicate that the resulting crystal structure is governed primarily by the amount of intercalated alkali ions and the preferred occupation sites within the unit cell, rather than by the specific type of ion. Furthermore, the simulations of the structures are compared with experimental data from electrodeposited samples of $KFe[Fe(CN)_6]$ and $K_2Fe[Fe(CN)_6]$. The analysis of the XRD pattern comparison indicates that soluble PB can be obtained when the deposition potential is set just above the iron reduction reaction, while the soluble form of PW can be produced when the potential is set below it. In comparison, the use of a substantially lower potential can result in insoluble PW, which has a more disordered and less dense structure. These findings help to better understand the structure of PBAs and the presence of crystalline phase transitions in the charge/discharge process, contributing to the advancement of these materials' application as more sustainable energy storage devices.

Keywords: Prussian Blue; Interstitial Sites; Intercalation; DFT.

Lista de Figuras

3.1	Estruturas cristalinas do Azul e Branco da Prússia.	18
3.2	Voltametria cíclica do Azul da Prússia.	19
3.3	Sítios intersticiais.	20
3.4	Processo de carga/descarga de uma bateria secundária de sódio.	21
3.5	Orbitais d em um campo cristalino octaédrico.	23
3.6	Configuração favorável de <i>spin</i> dos íons de Fe no PB.	24
4.1	Fluxograma do processo autoconsistente das equações de KS.	29
4.2	Reflexões sucessivas em diferentes planos.	32
4.3	Padrão de DRX do Azul da Prússia.	33
5.1	Relação entre o parâmetro U e o parâmetro de rede.	36
5.2	Estrutura de bandas do PB e PW.	38
5.3	Densidade de estados para o PB e o PW com DFT e DFT+U.	39
5.4	Configuração de <i>spin</i> dos íons de Fe sem DFT+U.	40
5.5	Variação do momento magnético total.	41
5.6	Momento magnético dos íons de Fe.	41
5.7	DOS projetada nos íons <i>low-spin</i> e <i>high-spin</i> do Fe.	42
5.8	Dispersão de fônons e DOS dos modos fonônicos.	44
5.9	Espectro Raman de uma amostra eletrodepositada.	45
6.1	Estruturas cristalinas dos análogos do Azul da Prússia.	48
6.2	Células otimizadas do Azul da Prússia solúvel.	50
6.3	Células otimizadas do Branco da Prússia solúvel.	53
7.1	Células iniciais do Azul e Branco da Prússia insolúvel.	59
7.2	Célula otimizada do Azul da Prússia insolúvel.	59
7.3	Células otimizadas do Branco da Prússia insolúvel.	60
8.1	Padrão de DRX para as estruturas simuladas e amostras de PB intercalado com Potássio a 0,3 V vs. SCE.	65
8.2	Ampliação dos picos (200) e (220) para o PB intercalado com K.	66

8.3	Padrão de DRX para as estruturas simuladas e amostras de PB intercalado com Potássio a 0,2 V e -0,2 vs. SCE.	67
8.4	Ampliação dos picos na faixa de 28° a 35° para o PW intercalado com K.	68

Lista de Tabelas

3.1	Raio iônico efetivo dos íons.	21
5.1	Comparação dos parâmetros estruturais com outros trabalhos computacionais e experimentais.	36
6.1	Parâmetros estruturais e energia relativa do Azul da Prússia solúvel.	51
6.2	Distância dos íons intercalados ao átomo de <i>Fe</i> vizinho mais próximo em células do Azul da Prússia solúvel.	52
6.3	Parâmetros estruturais e energia relativa do Branco da Prússia solúvel.	54
6.4	Entalpia de formação, variação no volume e energia de distorção para o Azul da Prússia solúvel.	56
6.5	Entalpia de formação, variação no volume e energia de distorção para o Branco da Prússia solúvel.	57
7.1	Parâmetros estruturais e energia relativa das formas insolúveis do Azul e Branco da Prússia.	61
7.2	Variação no volume, energia de distorção e entalpia de formação para as formas insolúveis do Azul e Branco da Prússia.	63

Lista de Abreviaturas e Símbolos

LIB	Baterias de íons de Lítio
PB	Azul da Prússia
PBA	Análogo do Azul da Prússia
PW	Branco da Prússia
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
FCC	Cúbica de Face Centrada
SCO	<i>Crossover de spin</i>
LS	<i>Low-spin</i>
HS	<i>High-spin</i>
LDA	Aproximação de densidade local
GGA	Aproximação de gradiente generalizado
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
DOS	Densidade eletrônica de estados
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
XRD/DRX	Difratometria por raios-X
FFFS	Laboratório de Filmes Finos e Superfícies
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
HPC	High Performance Computing
IR	Infravermelho
DFPT	Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade

Sumário

1	Introdução	12
2	Motivação e objetivos	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	Referencial Teórico	16
3.1	Azul da Prússia	16
3.1.1	Sítios Intersticiais	19
3.2	Aplicação em baterias	20
3.3	Azul da Prússia como um complexo <i>Low-Spin</i> e <i>High-Spin</i>	23
4	Materiais e Métodos	26
4.1	Teoria do Funcional da Densidade	26
4.2	Parâmetros Computacionais	30
4.3	Difração de raios-X	32
5	Propriedades estruturais, Eletrônicas e Vibracionais do Azul e Branco da Prússia	34
5.1	Propriedades estruturais	35
5.2	Estrutura de bandas e Densidade de estados	37
5.3	Complexos <i>Low-spin</i> e <i>High-spin</i>	39
5.4	Fônons	42
6	Intercalação de cátions no Azul e Branco da Prússia solúveis	47
6.1	Otimização das células unitárias	47
6.1.1	Azul da Prússia	48
6.1.2	Branco da Prússia	52
6.1.3	Entalpia de formação, variação no volume e energia de distorção	55
7	Intercalação de cátions no Azul e Branco da Prússia insolúveis	58
7.1	Otimização das células unitárias	58

7.1.1	Entalpia de formação, variação no volume e energia de distorção	62
8	Difração de raios-X	64
8.1	Azul da Prússia intercalado com K	64
8.2	Branco da Prússia intercalado com K	66
9	Considerações finais e Conclusão	69
	Referências	71

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de materiais de conversão e armazenamento de energia vem sendo amplamente estudado nas últimas décadas. As baterias de íons de lítio (LIB, do inglês “*Lithium ion batteries*”) são amplamente utilizadas em eletrônicos portáteis e veículos elétricos desde a sua comercialização, no início dos anos 90 [1], devido aos seus altos valores de eficiência (99%), energia específica (150 Wh/kg) e ciclo de vida (até 10^3 ciclos) [2]. No entanto, com o grande aumento do uso de LIBs, surgem problemas relacionados ao aumento do custo de produção e à distribuição desigual das fontes de lítio, além da toxicidade na manipulação de grandes quantidades desse material, o que pode limitar suas aplicações em larga escala. Nesse contexto, os problemas relacionados ao aquecimento global e à redução dos recursos naturais têm levado a comunidade científica a buscar alternativas com fontes de energia mais sustentáveis. Assim, as baterias recarregáveis que não são à base de lítio têm surgido como uma alternativa mais sustentável e de baixo custo às LIBs, entre as quais estão as baterias de sódio [3] e potássio [4].

Recentemente, o Azul da Prússia (PB, do inglês “*Prussian Blue*”) e seus análogos tornaram-se reconhecidos como possíveis candidatos para baterias secundárias de sódio e potássio. Esses compostos propiciam a manifestação de novos fenômenos magneto-ópticos, eletrônicos e eletroquímicos, causados principalmente pela valência mista dos íons de ferro que compõem a rede cristalina desse composto [5]. O PB foi sintetizado pela primeira vez em 1704 por Diesbach, sendo inicialmente utilizado apenas como um pigmento azul [6]. Desde então, o PB tem sido aplicado em diversas áreas, como armazenamento de hidrogênio [7], sensores [8], biossensores [9], nanopartículas em biomedicina [10] e, principalmente, armazenamento de energia [11, 12].

Essa nova classe de dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia apresenta baixo custo de síntese, alta eficiência e ciclo ecológico de longa duração [13], sendo formado por elementos abundantes e sustentáveis como o Fe, C, N, K e Na. As propriedades e possibilidades de aplicação do PB são originadas pelos grandes sítios intersticiais na sua estrutura cristalina cúbica, que podem ser ocupados por metais alcalinos, assim

como em uma bateria comum. Um dos grandes atrativos do PB é a possibilidade de atingir altas capacidades de carga, próximas às baterias de lítio, utilizando íons de sódio ou potássio (em vez de lítio), em eletrólitos à base de água [14]. No caso das baterias à base de potássio, o maior interesse é o potencial melhorado, superior aos 3 V usuais do lítio, permitindo a entrega de maior potência [4].

Como mencionado, o uso do PB e PW como materiais de armazenamento de energia, com capacidade de intercalação de íons em baterias secundárias, tem sido amplamente investigado e proposto como uma alternativa promissora aos dispositivos de armazenamento convencionais. Assim, o estudo detalhado da estrutura desses compostos se torna essencial para o avanço das aplicações dos análogos do Azul da Prússia (PBAs, do inglês “*Prussian Blue analogues*”) como dispositivos mais sustentáveis de armazenamento de energia. Nesse contexto, em um trabalho de primeiros princípios, Ling et al. (2013) apresentaram resultados que indicam que cada tipo de íon alcalino inserido na estrutura do PB, como o sódio ou o potássio, deve ocupar diferentes sítios intersticiais, havendo grande dependência do raio iônico do átomo intercalado [15]. Embora o raio iônico pareça desempenhar um papel importante na preferência do sítio intersticial, o posicionamento preciso dos íons alcalinos, especialmente em estruturas insolúveis, permanece em debate devido às distorções estruturais induzidas por sutis diferenças composicionais. Além disso, é bem estabelecido que os PBAs sofrem transições de fase cristalina durante os ciclos de carga/descarga. No entanto, as origens do mecanismo dessas transições não são totalmente compreendidas. É neste contexto que o desenvolvimento deste trabalho se insere.

Deste modo, esta tese apresenta o trabalho envolvendo cálculos *ab initio*, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), na investigação das propriedades estruturais e eletrônicas do Azul da Prússia e do Branco da Prússia, onde se buscou investigar os efeitos causados pela intercalação de íons na estrutura cristalina desses compostos. Para isso, foi realizada a intercalação de íons de metais alcalinos nas estruturas do PB e PW, em suas formas solúveis e insolúveis, e analisada a otimização dessas estruturas.

A organização deste trabalho está feita da seguinte maneira: o capítulo 3 apresenta as motivações e objetivos deste trabalho; no capítulo 2 são apresentados aspectos sobre a estrutura do Azul e Branco da Prússia, e suas aplicações em baterias; no capítulo 4 é descrita a metodologia empregada, apresentando um relato da Teoria do funcional da Densidade. Os resultados obtidos e considerações finais são apresentados a partir do capítulo 5.

Capítulo 2

Motivação e objetivos

Esta tese apresenta uma investigação a respeito da intercalação de íons nas estruturas cristalinas do Azul e Branco da Prússia utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O grupo de pesquisa do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) possui experiência no crescimento deste material [16], o que possibilitou a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com resultados experimentais.

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo investigar a estrutura cristalina e possíveis transições de fase do Azul da Prússia e Branco da Prússia, quando intercalados com íons de metais alcalinos.

2.2 Objetivos Específicos

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

- Compreender como a Teoria do Funcional da densidade (DFT) pode ser aplicada para estudar o Azul da Prússia e seus análogos;
- Investigar as propriedades eletrônicas e vibracionais do Azul da Prússia;
- Realizar a relaxação iônica do Azul e Branco da Prússia solúveis com intercalação dos íons de Na, K, Li e Rb nos sítios intersticiais da estrutura;
- Realizar a relaxação iônica do Azul e Branco da Prússia insolúveis, com intercalação dos íons de Na e K nos sítios intersticiais da estrutura;
- Analisar os parâmetros estruturais e eletrônicos das estruturas otimizadas;

- Analisar os padrões de difração de raios-X das estruturas simuladas e compará-los com dados experimentais;
- Determinar a influência da intercalação de íons nas estruturas do Azul e Branco da Prússia.

Capítulo 3

Referencial Teórico

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão sobre algumas propriedades físicas e químicas do Azul da Prússia, assim como conceitos importantes no desenvolvimento desta tese.

3.1 Azul da Prússia

Os compostos do tipo Azul da Prússia são uma classe de materiais chamados de hexacianometalatos, os quais possuem fórmula genérica dada por $A_x M_y^a [M^b (CN)_6]_z$, onde M é um metal de transição, A é um cátion de metal alcalino, x , y e z são os coeficientes estequiométricos, a e b são as valências [17]. A neutralidade de cargas e a estabilidade da estrutura desses materiais são mantidas de duas maneiras principais: pela presença de vacâncias — regiões na estrutura cristalina que deveriam estar ocupadas por átomos, mas permanecem desocupadas e geralmente podem ser preenchidas por moléculas de água — ou pela inserção de cátions em sítios intersticiais da célula unitária. Essas duas situações dão origem a dois tipos de compostos, com características estruturais diferentes. O PB sem cátions, também conhecido como Azul da Prússia insolúvel, possui a fórmula $Fe_4^{3+} [Fe^{2+} (CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ ($n = 6 - 14$). Por causa dessa estequiometria, a neutralidade de cargas na estrutura cristalina resulta na presença de 25% de vacâncias nas posições do ânion $[Fe^{2+} (CN)_6]^{4-}$. Essas vacâncias originam as cavidades que, durante a síntese do material em solução aquosa, são ocupadas por moléculas de H_2O , chamadas de água coordenada [1]. Herren et al. [18] sugeriram que essas vacâncias de $[Fe^{2+} (CN)_6]^{4-}$, ou mesmo os sítios intersticiais da estrutura, podem acomodar até 14 moléculas de água por célula unitária, influenciando diretamente nas propriedades do composto.

Já a estrutura do PB sem vacâncias, conhecida como Azul da Prússia solúvel, é representada pela fórmula $AFe^{3+} [Fe^{2+} (CN)_6]$. Em ambos os casos, solúvel e insolúvel, a estrutura consiste em centros de ferro alternados, coordenados octaedricamente:

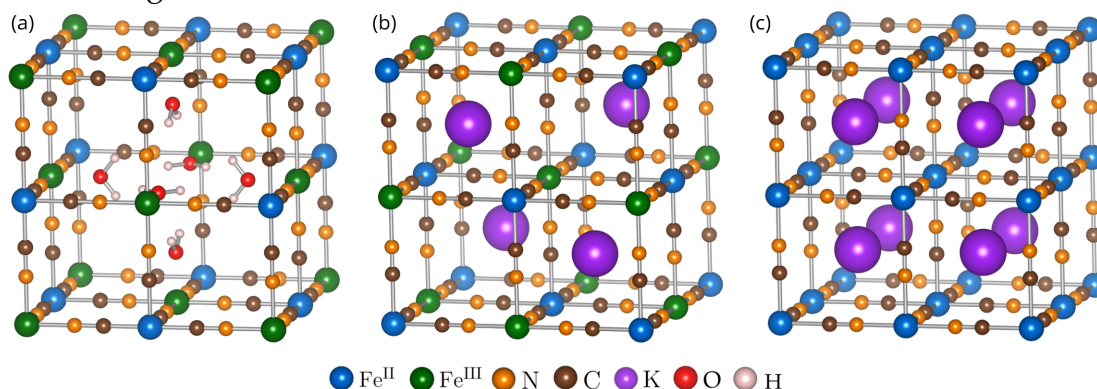
Fe^{2+} (ferroso) e Fe^{3+} (férico), os quais são conectados por pontes de cianeto. Devido ao campo de ligantes, o ferro ligado ao carbono tem o estado de oxidação 2^+ , enquanto o ferro ligado ao nitrogênio apresenta o estado 3^+ [19]. As duas estruturas do Azul da Prússia solúvel e insolúvel podem ser vistas na figura 3.1(a) e (b).

O PB possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (FCC, do inglês *face-centered cubic*), pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Nessa estrutura, os íons de Fe^{3+} ocupam a posição $4a$ (notação de Wyckoff), enquanto os íons de Fe^{2+} ocupam a posição $4b$, e os átomos de C e N ocupam as posições $24e$. O parâmetro de rede do PB é próximo de $10,13\text{Å} - 10,20\text{Å}$ [20,21], tendo sido determinado com maior precisão na década de 1980 através da utilização de técnicas de difração de elétrons e nêutrons [18]. Além disso, os PBAs podem ser modificados estruturalmente pela substituição parcial ou total dos centros de Fe por outros metais de transição, como o Mn , Co ou Zn [22–24]. Essa versatilidade de composições atribui os PBAs como uma plataforma altamente adaptável para o *design* de materiais, permitindo o ajuste das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas.

Outro importante composto dentro dessa classe de materiais é o Branco da Prússia (PW, do inglês “*Prussian White*”). Esse composto é a forma reduzida do PB, na qual todos os íons de ferro possuem estado de oxidação 2^+ , e todos os sítios intersticiais $8c$ estão ocupados por cátions. Sua fórmula geral é $A_2Fe^{2+}[Fe^{2+}(CN)_6]$ [25], e a estrutura está ilustrada na figura 3.1 (c). Embora os termos “solúvel” e “insolúvel” não sejam geralmente aplicados ao PW, a fórmula mencionada acima se refere ao PW “solúvel”, pois resulta da redução do PB solúvel. O PW “insolúvel” é o composto $A_4Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, que resulta da redução do PB insolúvel em eletrólito contendo metais alcalinos. Nessa estrutura, os cátions de metais alcalinos são inseridos nos sítios intersticiais, de modo a balancear a carga da estrutura devido às vacâncias de $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$. Essa configuração corresponde à figura 3.1 (a), acrescida de quatro átomos de potássio na estrutura.

Os diferentes estados de oxidação dos átomos de ferro são responsáveis pelas distintas formas e nomenclaturas atribuídas ao PB e seus compostos derivados. Na fase insolúvel do PB, de fórmula $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$, os átomos de ferro se encontram nos estados de oxidação 3^+ e 2^+ , e não há presença de íons alcalinos nos sítios intersticiais da estrutura. Por outro lado, no composto PW insolúvel, de fórmula $A_4Fe_4^{2+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$, ambos os átomos de ferro possuem estado de oxidação 2^+ , sendo necessária a inserção de íons alcalinos para compensar a carga da rede cristalina. Já quando ambos os átomos de ferro estão no estado de oxidação 3^+ e não há íons na estrutura, forma-se o Verde de Berlim (BG, do inglês *Berlin Green*), cuja fórmula química é representada por $Fe^{3+}[Fe^{3+}(CN)_6]$, também conhecido como Amarelo da Prússia (PY, do inglês *Prussian Yellow*). Nesse caso, não é necessário introduzir cátions para estabilizar a estrutura, pois a carga negativa dos ligantes de cianeto é equilibrada pelos centros de ferro altamente oxidados [17].

Figura 3.1: Estruturas cristalinas do Azul e Branco da Prússia.

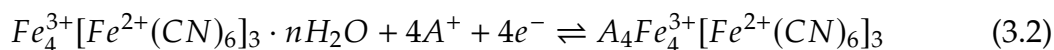
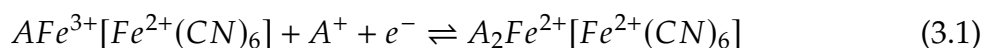


Legenda: a) PB insolúvel com uma vacância central de $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$, b) PB solúvel com fórmula $KFe[Fe(CN)_6]$, c) PW solúvel com fórmula $K_2Fe[Fe(CN)_6]$.

Fonte: a autora.

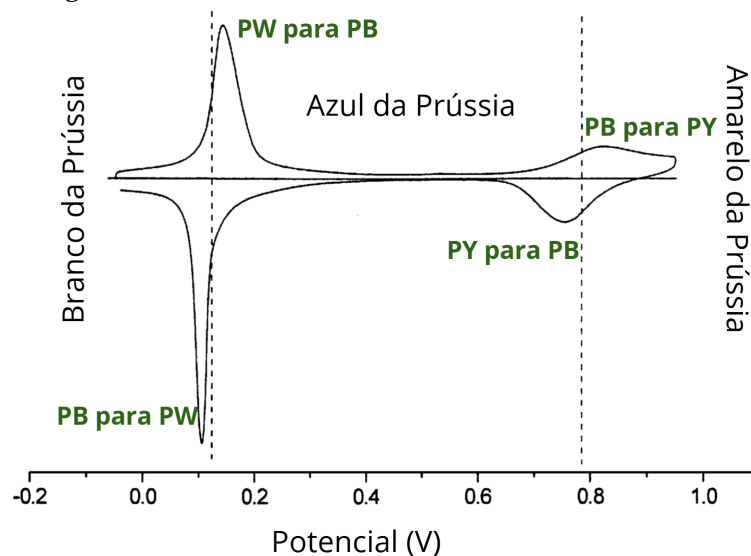
Os PBAs podem ser produzidos na forma de nanopartículas ou filmes finos por meio de processos de síntese eletroquímica ou química. Por síntese eletroquímica, são utilizadas técnicas de eletrodeposição, como o método potencioestático ou a varredura cíclica de potencial [16,26,27]. Assim, a figura 3.2 apresenta uma voltametria cíclica, típica para as reações eletroquímicas do PB, na qual é possível observar a formação do PW durante a varredura do potencial no sentido mais negativo, e a conversão do PW em PB no sentido positivo. É possível observar que, em $0,8 V$, ocorrem as reações redox de conversão entre o PY e PB. Em torno de $+0,12 V$, ocorrem as reações de conversão do PB em PW (ou PW em PB). O pico em torno de $+0,12 V$ é um pico de redução, correspondente à reação de formação do PW. Nesta etapa, ocorre a inserção de quatro átomos de íons alcalinos nos sítios intersticiais na célula unitária. A entrada dos cátions compensa a carga negativa resultante da redução dos íons de ferro. No pico associado à oxidação, ocorre a saída dos íons A^+ da estrutura, que retornam à solução eletrolítica, promovendo a conversão do PW de volta ao PB. A eletroneutralidade é novamente preservada, agora pela oxidação de quatro átomos de ferro, restabelecendo o balanço de cargas na estrutura.

As equações que descrevem os processos de oxidação e redução entre o PB e PW [28] estão apresentadas a seguir:



Nessas reações reversíveis, para potenciais próximos ao potencial redox ($0,12 V$), as varreduras de potencial catódicas — para potenciais mais negativos — levam à trans-

Figura 3.2: Voltametria cíclica do Azul da Prússia.



Fonte: adaptada de [8].

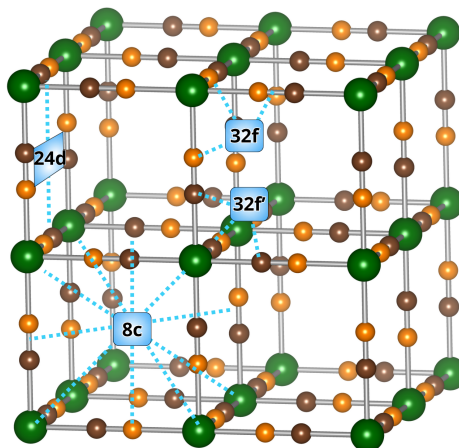
formação do PB em PW, enquanto as varreduras anódicas — para potenciais mais positivos— resultam na transformação de PW em PB. Na equação 3.1, o PB solúvel é transformado em PW solúvel por meio da redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , e a subsequente inserção de um íon de metal alcalino A^+ na estrutura por fórmula química, de modo a manter a neutralidade de cargas. Na equação 3.2, o PB insolúvel é convertido em PW insolúvel através da redução dos íons de Fe^{3+} em Fe^{2+} , além da entrada de quatro íons de metais alcalinos na estrutura.

3.1.1 Sítios Intersticiais

Em um estrutura cristalina, os sítios intersticiais são os espaços vazios que existem entre os átomos que formam a estrutura. Esses espaços, que possuem um volume associado, podem ser ocupados por outros átomos que originalmente não fazem parte da estrutura. Dependendo do número de átomos vizinhos a esse espaço, o sítio intersticial pode ser triangular, tetraédrico, octaédrico ou cúbico. Numa estrutura FCC, os sítios podem ser octaédricos ou tetraédricos. Assim, a estrutura cristalina do PB e seus análogos possui sítios intersticiais que permitem a inserção e intercalação de íons durante reações redox, o que é a base para sua aplicação em baterias. Como ilustrado na figura 3.1, a célula do PB é constituída por 8 octantes. Cada octante possui um espaço intersticial de aproximadamente 3 \AA^3 , que pode ser ocupado por íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos, ou por moléculas de água. As posições definidas dentro desse espaço intersticial, em cada octante, são chamadas de sítios intersticiais. O PB é conhecido justamente por possuir uma estrutura com parâmetro de rede grande e sítios que conseguem acomodar cátions maiores. Alguns desses sítios intersticiais estão

ilustrados na figura 3.3. Em notação de Wyckoff, o sítio $8c$ corresponde a uma posição de corpo centrado no octante, enquanto o sítio $24d$ é de face centrada no octante. O sítio $32f'$ representa uma posição deslocada a partir do sítio $8c$ na direção do canto coordenado ao carbono, e o sítio $32f$ é deslocado do sítio $8c$ na direção do canto coordenado ao nitrogênio [15]. Esses diferentes sítios podem ser ocupados por cátions, possibilitando a formação de várias formas do PB.

Figura 3.3: Sítios intersticiais.



Legenda: sítios intersticiais do PB e seus análogos. Ferro (verde), carbono (marrom) e nitrogênio (laranja). Fonte: a autora.

A tabela 3.1 apresenta o raio iônico de alguns cátions que são intercalados no PB. Como pode ser observado, os raios iônicos efetivos dos cátions K^+ e Rb^+ são bem maiores do que o raio dos íons de Li^+ , por exemplo. Assim, a ocupação de cada sítio depende do volume disponível para acomodar cátions. Os cátions com raio iônico maior, como o K^+ , geralmente preferem ocupar o sítio intersticial $8c$, enquanto os cátions menores, como o Na^+ , preferem ocupar sítios menores, como o $24d$ [15, 17]. Deste modo, além de depender da posição do sítio intersticial, a inserção de cátions na estrutura também depende do tamanho do raio iônico do cátion inserido. Ainda, a inserção/remoção de água coordenada e a intercalação de íons nos sítios intersticiais do PB podem causar distorções na rede cristalina e transições de fase, levando a mudanças nas suas propriedades eletroquímicas. No caso da inserção de água na estrutura, isso tende a diminuir a eficiência e estabilidade das baterias de PBAs [29, 30].

3.2 Aplicação em baterias

As baterias são dispositivos de armazenamento de energia, podendo ser classificadas em duas categorias principais: primárias, que não permitem recarga, e secundárias, que podem ser recarregadas. Esses dispositivos têm como princípio de funcionamento

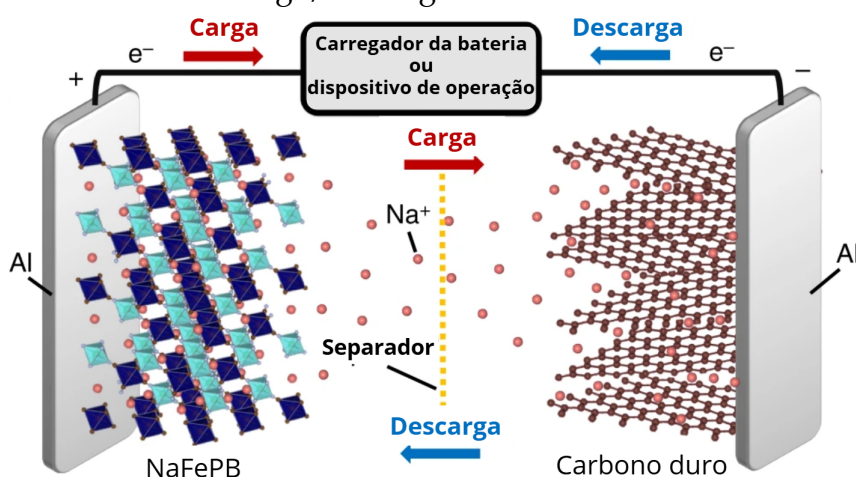
Tabela 3.1: Raio iônico efetivo dos íons.

Íon	Raio iônico efetivo (pm)
Li^+	76
Na^+	102
K^+	138
Rb^+	152
H_3O^+	100
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	357

Fonte: adaptado de [31].

a conversão de energia química em energia elétrica, por meios de reações redox que acontecem entre os eletrodos. A figura 3.2 ilustra os processos de carga e descarga em uma bateria de íons de Na , tendo o $NaFe[Fe(CN)_6]$ como cátodo [32]. Durante a carga da bateria — ou descarga de Na —, ocorre o fluxo de elétrons do cátodo para o ânodo (carbono duro) pelo circuito externo. Simultaneamente, os íons deixam o eletrodo e vão para o eletrólito. Na descarga da bateria — ou carga de Na — elétrons saem do ânodo para o cátodo pelo circuito externo, e os íons do eletrólito vão para o cátodo, onde são intercalados na estrutura do PB, ao mesmo tempo em que esse recebe os elétrons vindos do circuito externo. Esse processo é acompanhado pela redução do ferro coordenado ao nitrogênio, que altera seu estado de oxidação de 3^+ para 2^+ . O movimento reversível de íons e elétrons é o que possibilita os ciclos de carga e descarga, característicos das baterias recarregáveis.

Figura 3.4: Processo de carga/descarga de uma bateria secundária de sódio.



Fonte: adaptado de [32].

O desempenho e a eficiência de uma bateria podem ser avaliados por três parâmetros principais: a energia específica, a potência específica e a ciclabilidade. A energia específica (Wh/kg) representa a quantidade total de energia que o dispositivo é capaz

de fornecer por unidade de massa. Já a potência específica (W/kg) se refere à taxa com que essa energia pode ser liberada ou armazenada por unidade de massa. Ainda, a ciclabilidade representa a durabilidade do dispositivo ao longo de sucessivos ciclos de carga e descarga, refletindo sua capacidade de manter o desempenho sem uma degradação significativa do material, ou uma degradação dentro de limites aceitáveis.

Em relação ao desempenho em baterias, os análogos do azul da Prússia (PBAs) demonstraram excelente estabilidade cíclica e capacidade de alta taxa em eletrólitos aquosos. No contexto de baterias de íons de potássio (KIBs, do inglês *K-ion batteries*), o análogo do azul da Prússia rico em *Mn* atingiu densidades de energia de até 80Whkg^{-1} , com retenção de capacidade de 85% a uma alta taxa de 20°C [33]. Além disso, nanopartículas de $\text{K}_{0.22}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.805}\text{H}_2\text{O}$ foram empregadas como materiais catódicos, fornecendo altas tensões de descarga entre 3,1–3,4 V, capacidade reversível de $73,2 \text{mAhg}^{-1}$ e retenção de 93,4% após 50 ciclos [34].

Além dos KIBs, os PBAs são amplamente explorados como cátodos para baterias de íons de sódio (SIBs, do inglês *sodium-ion batteries*). Diversas composições, como o $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$ [35] e o hexacianoferrato de níquel [36] rico em *Na* têm demonstrado desempenho eletroquímico competitivo. Notavelmente, Song et al. [29] demonstraram que o $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ desidratado apresenta uma capacidade reversível de 150mAhg^{-1} a uma tensão de descarga média de 3,5 V. Os PBAs também foram investigados para baterias de íons de lítio (LIBs), onde capacidades reversíveis de até 95mAhg^{-1} foram alcançadas ([37]).

Durante os processos de carga e descarga, a redução do Azul da Prússia para o Branco da Prússia é frequentemente acompanhada por uma transição de fase, cuja natureza é sensível tanto à concentração de íons alcalinos quanto ao conteúdo de água na estrutura [38,39]. Por exemplo, Goodenough *et al.* relataram um hexacianoferrato de sódio romboédrico, $\text{Na}_{1.92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sofrendo uma transformação de fase $R\bar{3} \leftrightarrow \text{cúbica} \leftrightarrow R\bar{3}$, após a extração e reinserção de Na^+ na estrutura [40]. Da mesma forma, foi observada uma transição de fase monoclinica-ortorrômbica-cúbica durante a desintercalação de íons de *Na* do hexacianomanganato de sódio monoclinico, $\text{Na}_{1.96}\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]_{0.99} \cdot \square_{0.01} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde \square representa uma vacância [41]. Essas descobertas ilustram coletivamente que as estruturas do PW podem cristalizar em simetrias cúbicas, monoclinicas ou romboédricas, dependendo da sua composição química específica e do estado de intercalação.

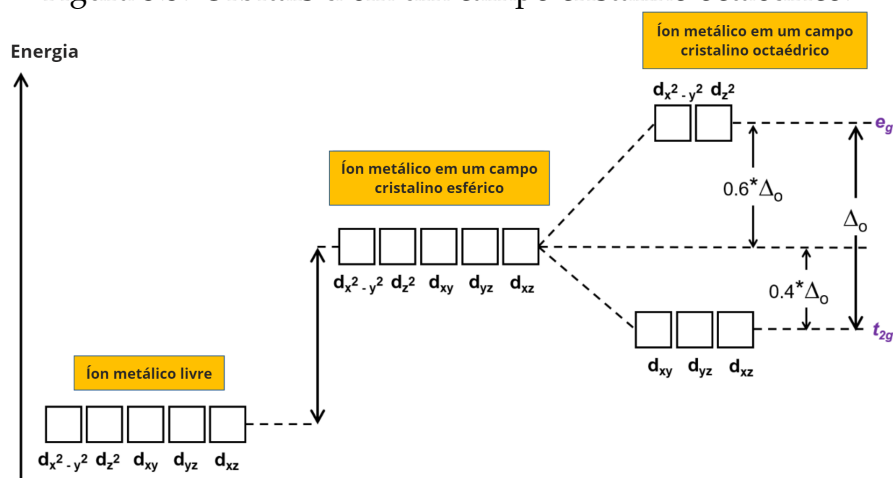
3.3 Azul da Prússia como um complexo *Low-Spin* e *High-Spin*

Em complexos de metais de transição, a degenerescência dos orbitais d do íon metálico central é quebrada pela presença de ligações químicas distintas e dependentes das direções cristalinas, efeito este descrito pela teoria do campo cristalino (CFT, do inglês “*crystal field theory*”).

Nos complexos de metal de transição com geometria octaédrica, seis ligantes formam os vértices de um octaedro ao redor de um íon metálico central. Neste caso, os elétrons d do metal de transição, que têm densidade eletrônica majoritariamente distribuída ao longo dos eixos principais x , y e z , acabam sofrendo maior repulsão eletrostática quando estão próximos dos elétrons dos ligantes, aumentando a energia total e deixando estes orbitais menos estáveis. Os orbitais d sujeitos a esta condição são conhecidos como d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Já os outros orbitais d , que ficam distribuídos em regiões mais distantes do íon ligante, sofrem menor repulsão e, portanto, acabam sendo ocupados mais facilmente pelos elétrons. Estes orbitais são o d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . A diferença de energia entre os estados d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, e os estados d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} é chamada de desdobramento do campo cristalino, representado por Δ_o [42].

Os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, por formarem um estado atômico com degenerescência quádrupla, todos com simetria de paridade em relação a origem do sistema de coordenadas, são denominados dupletos, e representados pelo nível eletrônico e_g . Já os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} formam o nível t_{2g} , de menor energia, como pode ser visto na figura 3.5.

Figura 3.5: Orbitais d em um campo cristalino octaédrico.

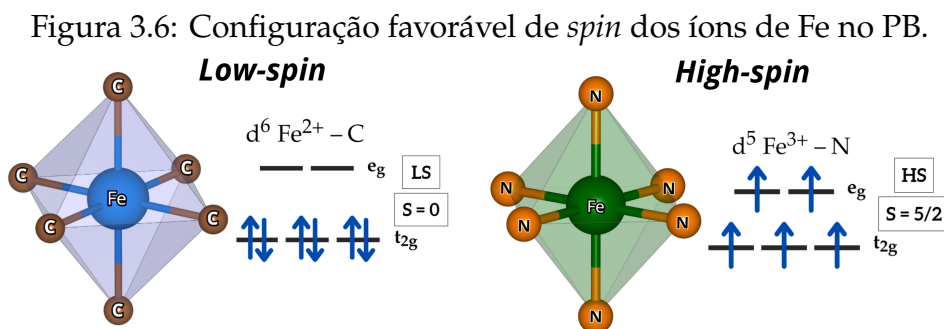


Legenda: Orbitais d de um íon metálico livre, de um íon metálico em um campo cristalino esférico e em um campo cristalino octaédrico.

Fonte: Adaptado de [43].

Em complexos que possuem ligantes de campo forte, que causam um desdobramento Δ_o grande entre os orbitais d , não é favorável colocar elétrons nos orbitais do nível e_g . Assim, os orbitais do nível t_{2g} são totalmente preenchidos antes do nível e_g , o que segue o princípio de Aufbau, porém seguindo a regra de Hund apenas para orbitais com mesma energia. Esses complexos são chamados de *Low-Spin*. Em contrapartida, em complexos que possuem ligantes de campo fraco, que causam um desdobramento Δ_o pequeno entre os orbitais d , é mais favorável colocar elétrons nos orbitais do nível e_g do que dois elétrons no mesmo orbital de t_{2g} , o que segue a regra de Hund. Esses complexos são chamados de *High-Spin* [43]. A ocupação dos estados e_g e t_{2g} é determinada por dois fatores: a energia de desdobramento do campo cristalino, que favorece a ocupação dos estados t_{2g} , e a energia de troca entre os elétrons em um mesmo orbital, que descreve a repulsão eletrônica entre dois elétrons decorrente do alinhamento dos spins e favorece a ocupação dos orbitais d com apenas uma configuração de spin.

Assim, os ferros na estrutura do PB também podem ser diferenciados pelos seus estados de *spin*. Coordenado ao carbono e em um campo cristalino forte, o Fe^{II} favorece a configuração diamagnética de *low-spin* (LS), com spin total $S = 0$. Já o Fe^{III} , que é coordenado ao nitrogênio e está em um campo cristalino fraco, favorece a configuração paramagnética de *high-spin* (HS), com $S = 5/2$ [18], como mostra a figura 3.6.



Legenda: Ferro *Low-spin* coordenado ao Carbono; Ferro *High-spin* coordenado ao Nitrogênio.

Fonte: a autora.

Além disso, o *crossover* de *spin* (SCO, do inglês *spin crossover*) é a mudança na configuração de spin de um íon metálico central em um composto de coordenação. Geralmente ocorre em complexos de metais de transição com configuração eletrônica $d^4 - d^7$ em geometria octaédrica. Assim como o PB, muitos destes complexos possuem o Fe^{II} e o Fe^{III} como íon metálico central. A transição entre estados LS/HS pode ser causada por mudanças na temperatura [44], pressão [45] ou irradiação [46].

Ainda, a mudança entre estados de *spin* acompanha alterações na estrutura eletrônica do íon central, podendo mudar o comprimento da ligação metal-ligante, a conformação dos átomos em torno dos centros metálicos, a cor do composto, além de suas propriedades ópticas e magnéticas [47,48]. Esse comportamento já foi observado

para análogos do PB, como o $RbMn [Fe(CN)_6]$ [49], o $CsFe [Cr(CN)_6]$ [50, 51], e o $KCo [Fe(CN)_6]$ [52].

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritas as abordagens metodológicas empregadas para simulação da intercalação de íons no Azul e Branco da Prússia. Todas as simulações descritas nesta tese, por se tratarem de sistemas de muitos corpos (> 60 átomos), necessitam de computação de alto desempenho (HPC, do inglês *High-performance computing*) para serem realizadas. Assim, para a simulação das estruturas, foi utilizado o ambiente Lovelace (Dell AMD Epyc 7662 / nVIDIA Tesla A100) do CENAPAD-SP, que é um dos nove Centros Nacionais de Processamento de Alto Desempenho no país.

4.1 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) consiste em um conjunto de equações que utilizam a densidade eletrônica como variável fundamental, admitindo que a energia total de um sistema é um funcional único da densidade eletrônica [53]. A DFT é um método *ab initio* por utilizar princípios da teoria quântica e não precisar de parâmetros empíricos. Este método é bastante utilizado para sistemas de muitos corpos interagentes e correlacionados, similar ao método Hartree-Fock [54,55], pois possibilita o cálculo das propriedades eletrônicas de sistemas grandes (> 100 átomos) com baixo custo computacional, quando comparada com outros métodos para sistemas de muitos corpos.

O formalismo desta teoria parte da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de N elétrons:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi, \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética, $V(\mathbf{r}_i)$ é o potencial elétrico nuclear e $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ é a energia da interação elétron-elétron. A equação 4.1 é para um sistema de muitas partículas, não simplificada em termos mais simples por causa do termo $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Assim,

Hohenberg e Kohn [56,57] propuseram uma alternativa para resolver esse problema, demonstrando que o potencial elétrico ao qual um sistema está submetido, também chamado de potencial externo, pode ser determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental, o que é conhecido como o primeiro teorema da DFT. Além deste, o segundo teorema demonstra que a energia total do sistema é um funcional da densidade eletrônica, e que a energia do estado fundamental é um mínimo global desse funcional. Esses teoremas estão descritos a seguir:

Teorema 1: Para um sistema de elétrons interagentes, a densidade eletrônica do estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$, determina unicamente o potencial externo $V(\mathbf{r}_i)$, a menos de uma constante. Assim, o potencial externo é um funcional da densidade: $V[n_0(\mathbf{r})]$.

Corolário 1: O Hamiltoniano fica completamente determinado, a menos de um deslocamento constante na energia, e as funções de onda para todos os estados são determinadas. Portanto, todas as propriedades do sistema podem ser determinadas apenas pela densidade eletrônica do estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$ [58].

Teorema 2: Pode ser definido um funcional para a energia, $E[n(\mathbf{r})]$, em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, para qualquer potencial externo $V(\mathbf{r})$. A energia do estado fundamental do sistema será um mínimo global do funcional $E[n(\mathbf{r})]$, e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza esse funcional é a densidade eletrônica do estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$.

Corolário 2: O funcional da energia, $E[n(\mathbf{r})]$, é suficiente para determinar a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental.

Assim, considerando $n_0(\mathbf{r})$, pode-se escrever:

$$\Psi_0 = \Psi[n_0(\mathbf{r})].$$

Com isso, a energia do estado fundamental também será um funcional de n_0 :

$$E_0 = E[n_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[n_0(\mathbf{r})] \rangle.$$

O termo $\langle \Psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{V} | \Psi[n_0(\mathbf{r})] \rangle$ é a contribuição do potencial externo, podendo ser reescrito em termos da densidade n_0 :

$$V[n_0(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

ou, mais geralmente, como

$$V[n(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Assim, a energia total do sistema pode ser escrita como

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Se $E[n(\mathbf{r})]$ for minimizado em relação à $n(\mathbf{r})$, resultará na densidade eletrônica do estado fundamental, n_0 . Através destes teoremas e de uma aproximação para sistemas de muitos corpos interagentes, que foi reduzida a corpos não interagentes se movendo em um potencial efetivo, Kohn e Sham propuseram as equações de Kohn-Sham (KS) [57–59] para um sistema auxiliar não interagente, representadas pela equação 4.2 a seguir. Resolvidas de modo autoconsistente, a solução das equações de KS representa o estado fundamental de um sistema, similar às equações de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, $V(\mathbf{r})$ é o potencial elétrico nuclear, a integral é o termo de Hartree que descreve a repulsão coulombiana elétron-elétron, $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é o potencial de troca e correlação e $\varphi_i(\mathbf{r})$ são as funções de onda de Kohn-Sham. A densidade eletrônica é calculada pela equação 4.3 e é dependente dos orbitais de KS:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.3)$$

Na equação 4.4 é mostrada a forma de $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$, o qual é o potencial de troca e correlação e depende somente da densidade eletrônica:

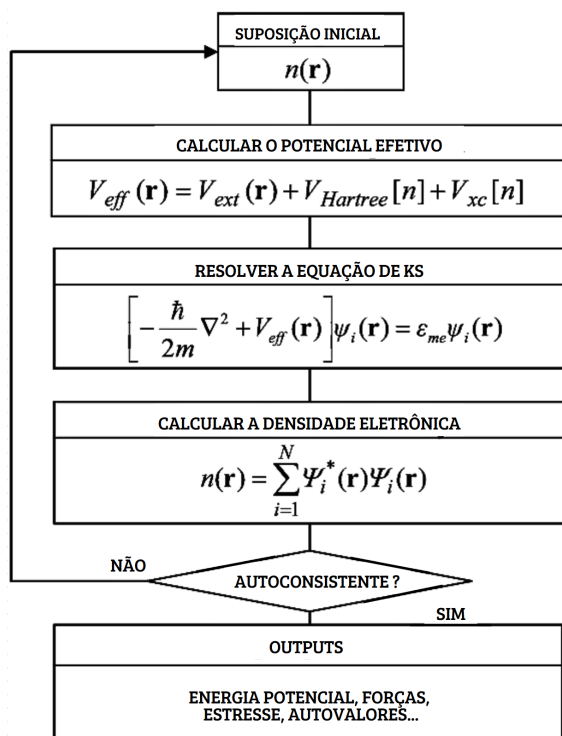
$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta [n(\mathbf{r})]}, \quad (4.4)$$

onde $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é o funcional de troca e correlação.

As equações de KS são resolvidas de modo autoconsistente, onde é feita uma suposição inicial da densidade eletrônica, que é utilizada para calcular o potencial efetivo (soma dos potenciais) e o hamiltoniano do sistema. Resolvida a equação KS, uma nova densidade eletrônica é obtida. Essa nova densidade é combinada com a densidade antiga, e o ciclo autoconsistente é recomeçado, até que a diferença entre a energia total do ciclo atual e a energia total do ciclo anterior seja menor que o critério de convergência estabelecido [58, 60]. Depois que esse critério é satisfeito, obtêm-se as propriedades eletrônicas do sistema. O esquema autoconsistente de resolução pode ser visto na figura 4.1.

A precisão dos cálculos de DFT depende de uma boa aproximação para os funcionais de troca e correlação. Os dois principais funcionais são a aproximação de densidade local (LDA) e a aproximação de gradiente generalizado (GGA). A aproximação LDA assume que o funcional depende somente da densidade de cargas local,

Figura 4.1: Fluxograma do processo autoconsistente das equações de KS.



Fonte: adaptado de [61].

que é igual a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo [58,60], e foi introduzida por Kohn e Sham. Apesar de usualmente levar a bons resultados, a aproximação LDA pode subestimar os valores de *band gap* e dos parâmetros de rede dos sólidos [62]. Já a aproximação GGA possui um termo adicional que depende do gradiente da densidade eletrônica, sendo um aprimoramento da LDA. Embora tenha melhorado os resultados para alguns sistemas, a aproximação GGA tende a compensar a LDA e superestimar os parâmetros de rede [63]. Na utilização dos funcionais GGA, a parametrização PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [64] é a mais utilizada para cálculos de DFT em sólidos.

A aproximação de pseudopotenciais busca reduzir o custo computacional necessário nos cálculos de DFT. Neste caso, as funções de onda dos elétrons mais internos ("core") são substituídas por funções suaves, que se tornam iguais às funções de onda reais a partir de um raio de corte centrado no núcleo, porém não alteram as funções de onda fora do *core* [58]. Uma abordagem eficaz para o uso de pseudopotenciais é o método PAW (*Projector Augmented Wave*) [65], que separa a função de onda dos elétrons internos da função de onda dos elétrons de valência.

4.2 Parâmetros Computacionais

Nesta tese, os cálculos de primeiros princípios foram fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [58–60]. O funcional de troca e correlação empregado foi do tipo GGA (Aproximação de Gradiente Generalizado) [66,67], com parametrização PBE [64].

Os cálculos foram realizados com a utilização do pacote de simulação VASP (*Vienna ab-initio Simulation Package*) [68]. Assim, os orbitais são descritos com expansão em base de ondas planas, e são utilizadas condições de contorno periódicas para tratar a interação com células vizinhas. As propriedades do sistema foram obtidas através de integrais no espaço recíproco, que requerem uma discretização da primeira zona de Brillouin, chamada de grade. Esta grade é obtida através da utilização do método de Monkhorst-Pack [69].

Pseudopotenciais

Os potenciais atômicos foram descritos por pseudopotenciais que utilizam o método PAW (*Projector Augmented Wave*) [65] para tratar a interação entre os elétrons das camadas internas (*core electrons*) com os elétrons da camada de valência. Para o Potássio, Lítio, Sódio e Rubídio, os elétrons dos orbitais 3p, 1s, 2p e 4p foram tratados como elétrons de valência, respectivamente. As configurações eletrônicas dos átomos estão listadas a seguir:

C - [He] 2s² 2p² (Núcleo fechado - 4 elétrons de valência)

N - [He] 2s² 2p³ (Núcleo fechado - 5 elétrons de valência)

Fe - [Ar] 3d⁶ 4s² (Núcleo fechado - 8 elétrons de valência)

K_pv - [1s² 2s² 2p⁶ 3s²] 3p⁶ 4s¹ (Núcleo semifechado - 7 elétrons de valência)

Li_sv - 1s² 2s¹ (3 elétrons de valência)

Na_pv - [1s² 2s²] 2p⁶ 3s¹ (Núcleo semifechado - 7 elétrons de valência)

Rb_pv - [1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²] 4p⁶ 5s¹ (Núcleo semifechado - 7 elétrons de valência),

onde os colchetes representam os orbitais das camadas eletrônicas internas (*core*).

Parâmetros dos cálculos

Os principais parâmetros utilizados para os cálculos computacionais estão listados a seguir:

Cutoff de energia das funções de onda: Foi utilizado o valor de 550 eV para a relaxação total das células, cálculo da energia total, densidade de estados (DOS) e estrutura de bandas.

Discretização do espaço recíproco: Para os cálculos iniciais em células unitárias cúbicas de $AFe [Fe(CN)_6]/A_2Fe [Fe(CN)_6]$, que possuem cerca de 60 átomos, foi utilizada uma grade de $4 \times 4 \times 4$ (64 pontos k), o que leva a resultados com precisão de convergência da energia total na ordem de $10^{-6} eV$. A grade é centrada no ponto gama (zero). Para o cálculo da densidade de estados, a grade utilizada foi a de $13 \times 13 \times 13$ (2197 pontos k).

Critério de convergência autoconsistente: Para os ciclos autoconsistentes, o critério de convergência das energias totais empregado foi da ordem de $10^{-6} eV$ para a relaxação iônica e para os cálculos de energia total.

Otimização das células: Para a relaxação dos parâmetros de rede das células unitárias, o critério de convergência de força utilizado foi na ordem de $10^{-2} eV/\text{\AA}$. O método empregado para a relaxação é o de gradiente conjugado [70], que é implementado automaticamente pelo VASP.

DFT+U

Para sistemas que possuem elétrons do orbital d fortemente correlacionados, a DFT não descreve suficientemente bem as propriedades eletrônicas e magnéticas desses sistemas. Para isso, é necessário utilizar a correção U de Hubbard, conhecida como DFT+U. Pela abordagem desenvolvida por Dudarev [71] (GGA+U), um parâmetro U efetivo, $U_{\text{eff}} = U - J$, é adicionado aos funcionais PBE. Neste caso, no próximo capítulo será discutida a escolha do parâmetro U para o Fe^{2+} e Fe^{3+} , de modo a fornecer uma descrição confiável das propriedades estruturais e eletrônicas dos PBAs.

Correção de Van der Waals

Para as estruturas contendo moléculas de água, a correção das interações de van der Waals (vdW) foi considerada nos cálculos de otimização, utilizando o método DFT-D2 desenvolvido por Grimme [72], onde uma correção de dispersão é adicionada à energia total. Essa abordagem foi empregada com o objetivo de melhorar a descrição das interações intermoleculares fracas, e verificar se estas desempenham um papel crucial na determinação da posição e orientação das moléculas de água dentro da célula unitária. A inclusão dessas correções é particularmente importante em sistemas onde interações de vdW podem afetar a estrutura eletrônica e geométrica. Desse modo, é possível fornecer uma representação mais realista da configuração do sistema calculado.

Análise dos Dados

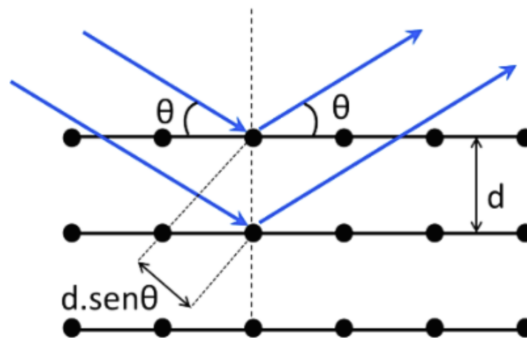
A visualização das estruturas cristalinas foi feita com uso do *software* VESTA [73]. Os dados calculados com o VASP foram pós-processados com o auxílio do pacote

VASPKIT [74], do *toolkit* em python Sumo [75] e da biblioteca em *python* PyProcar [76], que possibilitam a análise e construção de gráficos das propriedades calculadas. A análise de simetria das células otimizadas foi conduzida com a utilização do *software* FINDSYM [77,78], que determina o grupo espacial cristalográfico baseado nas posições atômicas da célula unitária. Esses padrões simulados foram comparados com padrões experimentais.

4.3 Difração de raios-X

A difração de Raios-X é uma técnica utilizada para a caracterização estrutural de materiais, sejam eles cristalinos ou amorfos. Assim, permite a identificação de orientações cristalográficas preferenciais, parâmetros de redes e tipo de célula unitária. Além disso, análises mais aprofundadas permitem distinguir diferentes fases cristalinas e estimar o tamanho de cristalitos. O fenômeno físico que fundamenta essa técnica é a lei de difração de Bragg, a qual descreve a reflexão da luz em diferentes planos atômicos de um material [79]. A luz (raios-X) incide com um ângulo θ em relação ao eixo normal, sendo parcialmente refletida, no primeiro plano, como mostrado na figura 4.2 abaixo. Essa interação é descrita pela seguinte equação:

Figura 4.2: Reflexões sucessivas em diferentes planos.



Fonte: adaptado de [53].

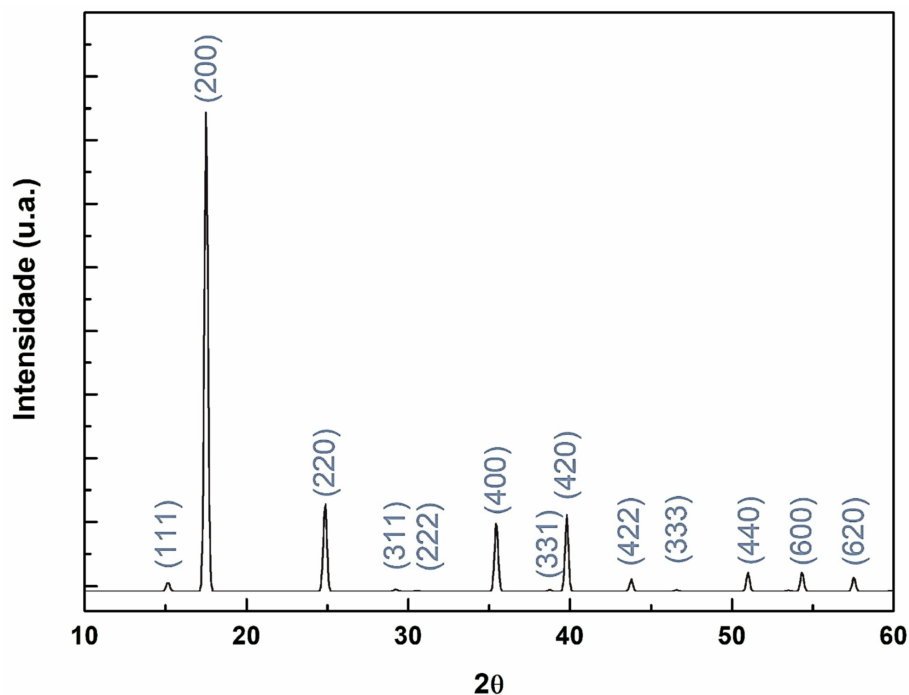
$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e d é a distância interplanar. Assim, a técnica utiliza um feixe colimado de raios-X que incide sobre o material analisado. A radiação refletida em diferentes ângulos é coletada por um detector, gerando um difratograma — um gráfico de intensidade em função do ângulo θ . A análise qualitativa dos picos obtidos é feita por meio da comparação com dados simulados,

permitindo a identificação da estrutura cristalina, planos cristalinos preferenciais, fases presentes, entre outras.

O gráfico apresentado na figura 4.3 mostra o padrão de difração de raios-X para o PB, com os picos correspondentes aos planos cristalinos esperados para uma amostra com distribuição aleatória dos cristais. É possível observar que o pico associado ao plano (200) apresenta a maior intensidade, o que indica uma orientação preferencial de crescimento nesse plano. Nesse caso, esse comportamento sugere um crescimento orientado com morfologia predominantemente cúbica.

Figura 4.3: Padrão de DRX do Azul da Prússia.



Legenda: Padrão medido com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) e picos indexados à uma estrutura FCC com 10, 15 \AA de parâmetro de rede. Fonte: [80].

Assim, os padrões de difração de raios-X das estruturas simuladas foram obtidos pela utilização do pacote RIETAN-FP [81], que calcula o padrão de difração a partir da importação da estrutura otimizada, dentro do software de visualização VESTA [73]. Em seguida, os padrões de DRX simulados foram comparados com dados experimentais de amostras sintetizadas pelo Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) da UFSC. A eletrodeposição das amostras foi feita no LFFS, e a caracterização foi feita no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando um difratômetro Hubert que opera com energia de 7 keV e comprimento de onda de $1,77 \text{ nm}$.

Capítulo 5

Propriedades estruturais, Eletrônicas e Vibracionais do Azul e Branco da Prússia

Os metais de transição pertencem a uma classe de materiais conhecidos como fortemente correlacionados, caracterizados tipicamente pela presença de orbitais $3d$ ou $4f$ parcialmente preenchidos e com bandas de energia estreitas [82]. Os elétrons localizados nesses orbitais sofrem fortes interações entre si, o que resulta em um problema complexo de muitos corpos, que não é adequadamente descrito pelos funcionais LDA e GGA da DFT. Essa limitação está associada ao erro de auto-interação presente nesses funcionais, que tendem a delocalizar os elétrons ao longo do cristal, fazendo com que cada elétron sinta apenas um potencial Coulombiano médio, sem capturar com precisão as correlações locais fortes [83,84].

Dessa forma, a utilização de DFT+U tem sido proposta como uma correção à DFT convencional, especialmente em sistemas que envolvem íons de metais de transição. Essa abordagem tem sido aplicada aos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} em diversos estudos voltados às propriedades eletrônicas e magnéticas do Azul da Prússia, com o objetivo de melhorar a precisão dos resultados obtidos para essa classe de materiais. Wojdel et al. [85] compararam diferentes funcionais com a correção DFT+U na descrição das propriedades estruturais e eletrônicas do Azul da Prússia, e posteriormente Wojdel [86] também investigou a influência de cavidades preenchidas com moléculas de água na estrutura do material. Hegner et al. [17] analisaram a influência do parâmetro U no *band gap* do Azul, Branco e Verde da Prússia, além de outras propriedades estruturais e magnéticas. Um estudo sobre a intercalação de íons alcalinos e alcalinos terrosos no hexaxioferrato de ferro foi reportado por Ling et al. [15], utilizando DFT+U para analisar a influência do raio iônico no processo de intercalação. Mais recentemente, Sazman et al. empregaram DFT+U para analisar a voltagem de intercalação do potássio

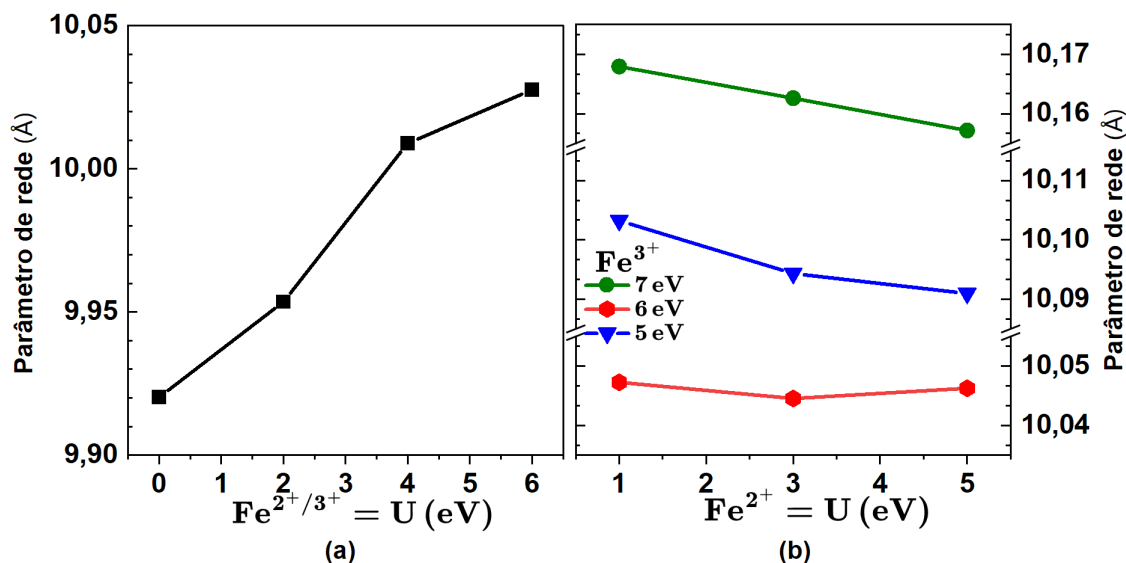
no $KFe[Fe(CN)_6]$ [84]. Esses trabalhos evidenciam a ampla aplicabilidade e versatilidade da DFT+U na investigação das propriedades dos PBAs.

5.1 Propriedades estruturais

Com o objetivo de descrever de uma forma precisa as propriedades dos PBAs, foi adotada a correção DFT+U nos cálculos deste trabalho, juntamente com o funcional GGA-PBE. Para investigar a influência do parâmetro U na estrutura cristalina do $KFe[Fe(CN)_6]$ — referido como PB neste capítulo —, esse parâmetro foi inicialmente ajustado com base na correspondência do parâmetro de rede da estrutura cúbica calculada, com o parâmetro de rede da estrutura cúbica experimental, entre 10, 13 e 10, 20 Å. Para isso, foram realizadas relaxações iônicas da célula do $KFe[Fe(CN)_6]$, utilizando diferentes combinações de valores de U para o Fe^{2+} e o Fe^{3+} . Na figura 5.1(a) é apresentada a influência do parâmetro U no parâmetro de rede da estrutura, com a utilização do mesmo valor de U para ambos os ferros. Nota-se que essa abordagem subestima bastante o parâmetro de rede do PB. Ainda, a ausência da correção U ($U=0$) resulta em um parâmetro de rede de 9,92 Å, aproximadamente 2,5% inferior aos valores experimentais reportados. A figura 5.1(b) mostra a relação obtida ao se utilizar valores distintos de U para o Fe^{2+} e o Fe^{3+} . É possível observar que o parâmetro de rede é governado principalmente pelo valor de U atribuído ao Fe^{3+} , e a utilização de valores mais elevados para esse ferro resulta em parâmetros de rede mais próximos dos valores experimentais. A necessidade da utilização de valores distintos para os centros de ferro, com o funcional PBE, já foi amplamente discutida por Ling et. al [15] e Wojdel et. al [51].

A partir da análise da figura 5.1(b), foi possível concluir que a melhor combinação para o parâmetro U é $U = 3$ para o Fe^{2+} , e $U = 7$ para o Fe^{3+} . Em seguida, foram comparados os parâmetros estruturais obtidos pela otimização das células cúbicas do PB e PW utilizando esses valores ajustados de U, com as células otimizadas sem a correção U. Os resultados dessa comparação estão presentes na tabela 5.1, juntamente com os dados de outros trabalhos computacionais e experimentais, de forma a validar os resultados obtidos. Tanto para o caso com a correção U (GGA-PBE+U) quanto para o caso sem U (GGA-PBE), verificou-se que o parâmetro de rede do PW é maior do que o do PB. Utilizando o funcional GGA-PBE sem correção, o parâmetro de rede do PW foi subestimado em cerca de 1,6% em relação ao valor experimental. Com a correção U, o parâmetro de rede calculado foi de 10,19 Å, mais próximo ao experimental. Ainda, os comprimentos das ligações Fe-C, Fe-N e C-N também são analisados. Pode-se observar que o comprimento da ligação Fe-N é mais próximo ao valor experimental quando se utiliza a correção U. Esse comportamento é consistente com o esperado, pois a adição do termo U aumenta a localização de cargas no metal de transição,

Figura 5.1: Relação entre o parâmetro U e o parâmetro de rede.



Legenda: Variação do parâmetro U para o $KFe[Fe(CN)_6]$. (a) Mesmo valor de U para o Fe^{2+} e Fe^{3+} . (b) Valores distintos de U para o Fe^{2+} e Fe^{3+} . Fonte: a autora.

Tabela 5.1: Comparação dos parâmetros estruturais com outros trabalhos computacionais e experimentais.

Estrutura	Funcional	a (Å)	V (Å ³)	Compr. de ligação (Å)		
				Fe-C	Fe-N	C-N
$KFe[Fe(CN)_6]$	GGA-PBE	9,92	976,26	1,89	1,90	1,17
	GGA-PBE + U	10,16	1049,58	1,90	2,01	1,17
	GGA-PBE + U [17]	10,33	1100,70	1,91	2,08	1,18
	GGA-PBE + U [84]	10,26	1079,10	1,87	2,07	1,19
	Experimental [21]	10,17	1050,63	1,92	2,03	1,13
$K_2Fe[Fe(CN)_6]$	GGA-PBE	9,95	985,13	1,89	1,91	1,18
	GGA-PBE + U	10,19	1057,05	1,89	2,03	1,18
	GGA-PBEsol + U [17]	10,29	1089,23	1,88	2,09	1,18
	GGA-PBE + U [84]	10,39	1120,00	1,88	1,91	1,19
	Experimental [19]	10,11	1034,60	-	-	-

Legenda: todas as estruturas se referem a células cúbicas; as linhas em cinza se referem aos dados obtidos neste trabalho. Fonte: a autora.

reduzindo a densidade de cargas nas regiões de ligação metal-ligante, o que resulta em um comprimento maior da ligação Fe-N [17]. Portanto, os parâmetros estruturais apresentados na tabela 5.1 mostram boa concordância com os dados experimentais e

com outros estudos computacionais, validando o ajuste do parâmetro U empregado neste trabalho.

5.2 Estrutura de bandas e Densidade de estados

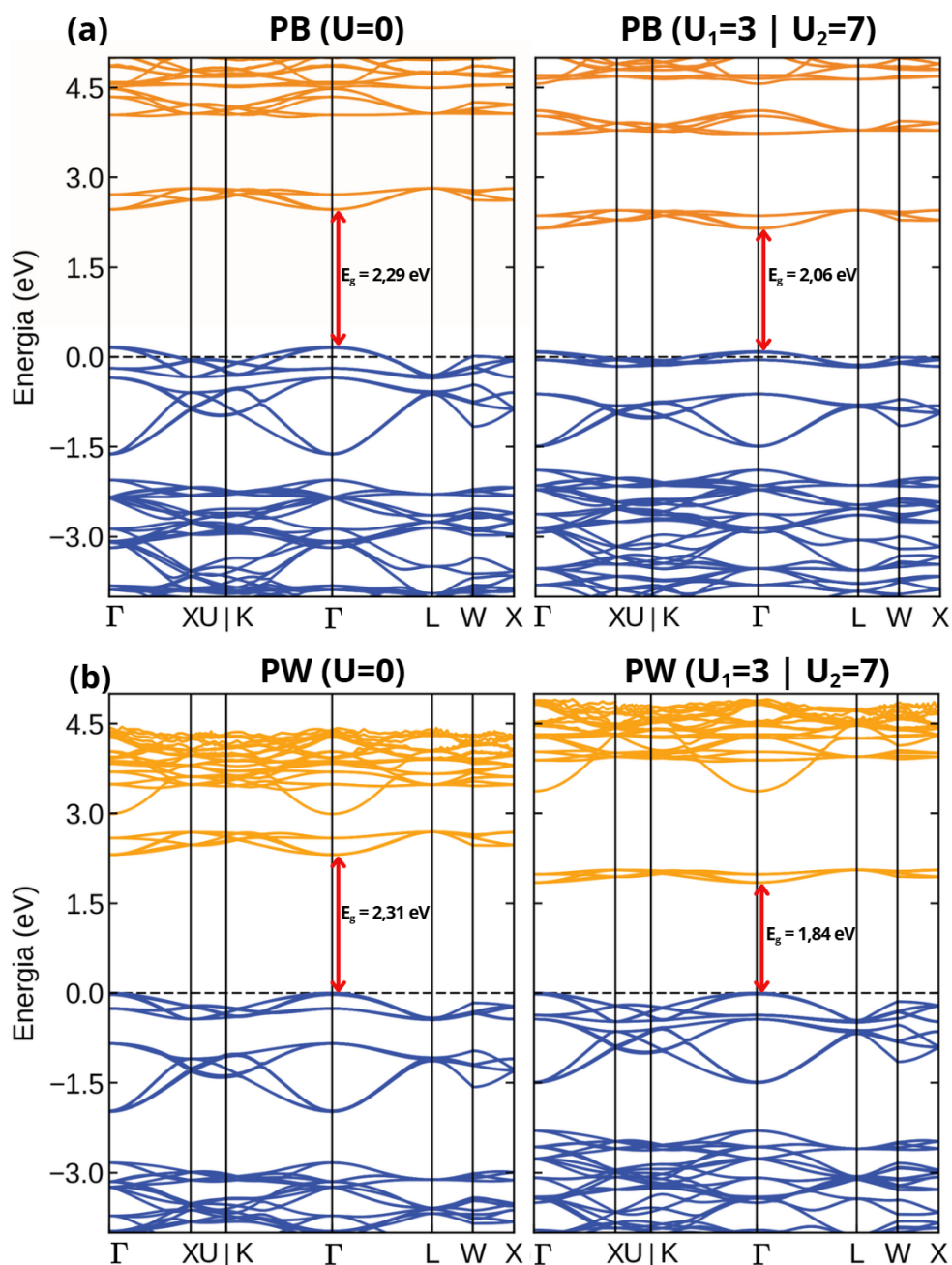
A seguir, foram calculadas as estruturas de bandas para o PB e PW, considerando os casos com e sem a aplicação da correção U . A Figura 5.2 apresenta os resultados calculados ao longo das direções de alta simetria da zona de Brillouin: $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(0.5, 0, 0.5)$, $U(0.625, 0.25, 0.625)$, $K(0.375, 0.375, 0.75)$, $L(0.5, 0.5, 0.5)$ e $W(0.50, 0.25, 0.75)$. O nível de Fermi está localizado em $0 eV$, no eixo de energia.

O *band gap* direto experimental do PB é de aproximadamente $1,75 eV$ [87]. Estudos baseados em DFT já relataram valores entre $1,08 - 2,31 eV$, dependendo do funcional empregado [15, 17, 88]. Em ambas as estruturas calculadas neste trabalho, observa-se a presença de um *gap* entre a banda de condução e a banda de valência. Como as bandas apresentam um caráter bastante *flat*, espera-se que o material seja isolante. O cálculo feito com o funcional GGA-PBE resultou em um *band gap* direto de $2,29 eV$, o que representa uma superestimação de $30,9\%$ em relação ao valor experimental, conforme mostrado na figura 5.2(a). Com a aplicação da correção U (GGA-PBE+ U), observa-se um deslocamento do mínimo da banda de condução para energias mais baixas, e uma aproximação em relação ao máximo da banda de valência, resultando em uma redução do *gap* para $2,06 eV$. Essa redução representa uma variação de $10,01\%$, aproximando o valor calculado do valor experimental. Na figura 5.2(b) é apresentada a estrutura de bandas para o PW. Com o funcional GGA-PBE, obteve-se um *gap* de $2,31 eV$, semelhante ao encontrado para o PB sem correção U . Com a inclusão da correção, o *band gap* do PW diminuiu para $1,84 eV$, o que representa uma variação de $20,21\%$ em relação ao valor sem correção. Em ambos os casos, as estruturas apresentam *band gaps* diretos, com o máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução localizados no mesmo ponto da zona de Brillouin.

A densidade de estados (DOS) foi analisada para as estruturas do PB e PW, otimizadas sem a correção U e otimizadas com o valor U ajustado. A presença dos orbitais p e d , que possuem a maior contribuição para a DOS, pode ser observada na figura 5.3, por meio dos cálculos de densidade de estados total e parcial. O nível de Fermi está fixado em $0 eV$, de modo que a banda de valência se encontra abaixo desse nível, enquanto a banda de condução está situada acima.

Os íons de Fe contribuem com a ocupação dos orbitais $3d$, localizados principalmente na faixa de energia entre $-2 eV$ e $5 eV$. Esses estados formam o máximo da banda de valência em torno de $0 eV$, e também o mínimo da banda de condução próximo a $2 eV$. Estados desocupados do Fe $3d$ são identificados em $-2 eV$ e antes de $0 eV$. Esse comportamento classifica o PB como um isolante do tipo Mott-Hubbard [84]. Outros

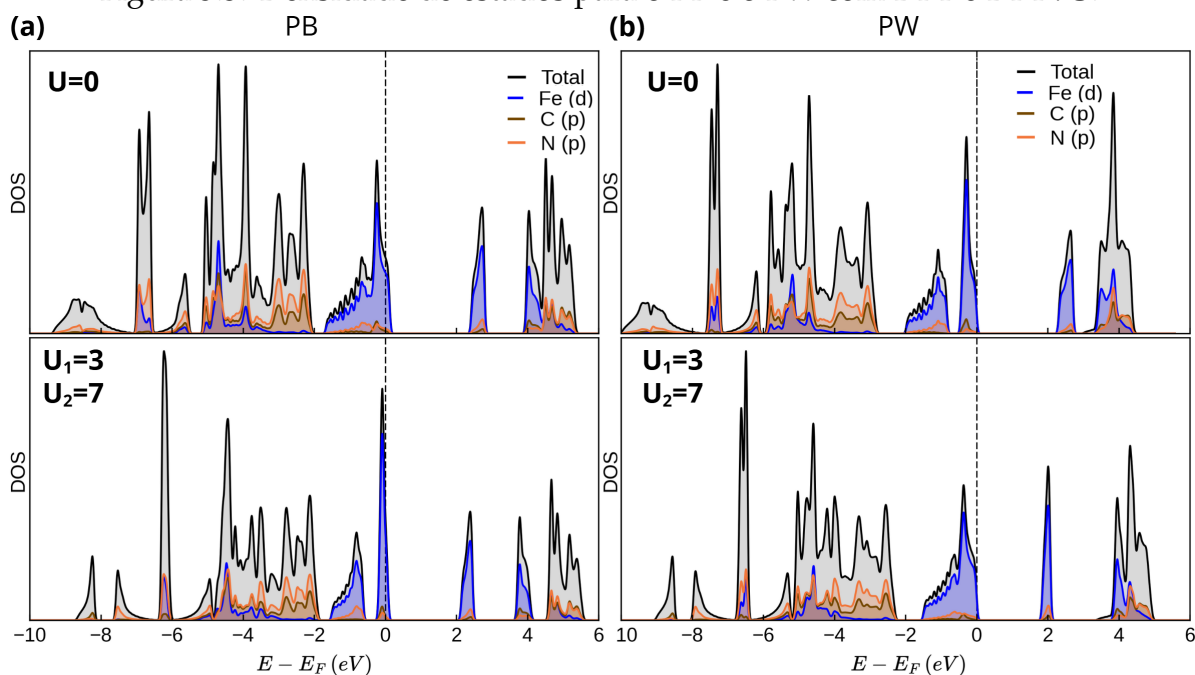
Figura 5.2: Estrutura de bandas do PB e PW.



Legenda: estrutura de bandas do (a) PB e (b) PW, com DFT e DFT+U. E_g se refere ao *band gap*.
Fonte: a autora.

orbitais, como o N $2p$ e C $2p$, apresentam contribuição mais expressiva na banda de valência abaixo de -2 eV . Na banda de condução, aparecem de forma mais relevante a partir de 5 eV para o PB, e a partir de 4 eV para o PW. A Figura 5.3(a) apresenta a DOS do PB obtido com os funcionais GGA-PBE e GGA-PBE+U. Nota-se que, com a aplicação da correção U, há um aumento na densidade de estados no máximo da banda de valência, próximo ao nível de Fermi. De forma análoga, a figura 5.3(b) mostra a DOS

Figura 5.3: Densidade de estados para o PB e o PW com DFT e DFT+U.



Fonte: a autora.

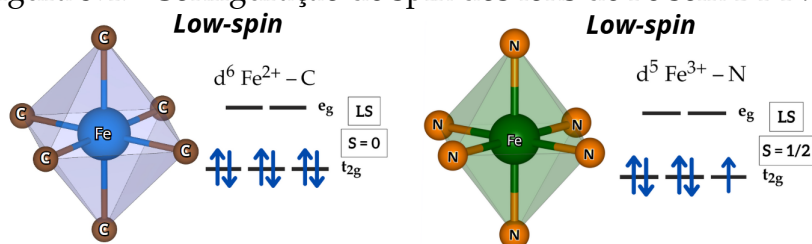
do PW com e sem correção U, onde se observa que a diminuição do *band gap* é ainda mais significativa com a aplicação da correção.

5.3 Complexos *Low-spin* e *High-spin*

O PB é um composto no qual os centros de ferro assumem configurações de *low-spin* (LS) e *high-spin* (HS), conforme discutido previamente no capítulo 3 e indicado por estudos experimentais disponíveis na literatura [18, 19, 89]. Com base nisso, foi realizada a análise do estado de spin dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos cálculos feitos com DFT e DFT+U. Utilizando a estrutura $KFe[Fe(CN)_6]$ otimizada sem aplicação da correção U, observou-se que o sistema converge para um estado em que ambos os Fe^{2+} e Fe^{3+} assumem uma configuração de LS-LS, como ilustrado na figura 5.4. Os valores obtidos de momento magnético foram $0,02 \mu B$ e $1,03 \mu B$ para o Fe^{3+} -LS e o Fe^{2+} -LS, respectivamente. Essa configuração LS-LS permanece mesmo com a definição de um momento magnético inicial elevado para os íons de Fe^{3+} . A convergência para esse estado magnético incorreto de LS-LS decorre das limitações da DFT convencional em descrever sistemas fortemente correlacionados.

Desse modo, foi aplicada a correção DFT+U com os valores ajustados de $U = 3$ e $U = 7$, para o Fe-C e Fe-N, respectivamente. Nesse caso, quando um momento magnético inicial adequado é atribuído aos íons de Fe, a estrutura passa a convergir para o estado LS-HS esperado, com o Fe^{3+} -HS apresentando momento magnético de

Figura 5.4: Configuração de spin dos íons de Fe sem DFT+U.

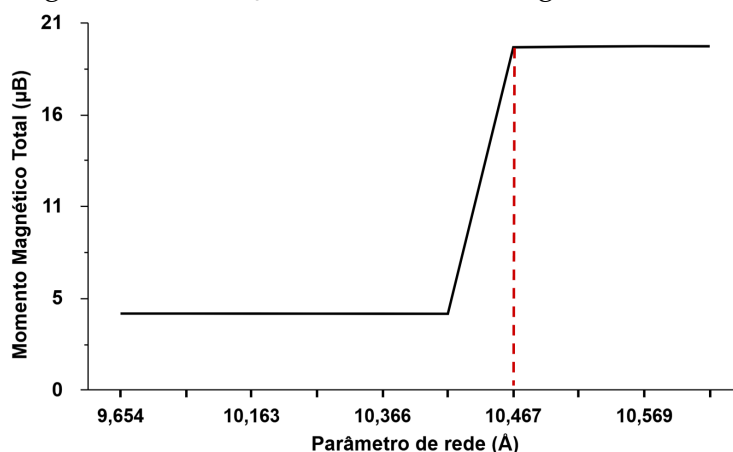


Fonte: a autora.

4, $59 \mu B$, em concordância com outros trabalhos computacionais [15,17]. A ilustração da configuração LS-HS ideal foi apresentada na figura 3.6. Deve-se destacar que, mesmo que seja possível perceber os estados LS-HS devido à variação do momento magnético, os valores obtidos se desviam dos valores ideais esperados para os estados *low-spin* e *high-spin* do Fe^{3+} , pois a ligação Fe–CN sempre contém características covalentes, e os estados de oxidação reais do ferro na estrutura não correspondem exatamente ao estado 3+ [15]. No geral, a convergência da estrutura em uma configuração LS-HS evidencia a importância do parâmetro U na descrição das propriedades magnéticas dos PBAs.

Considerando que os análogos do PB apresentam comportamento de *spin crossover* [49–52], decidimos investigar se os centros de ferro no PB apresentam a mudança de LS para HS, sem a necessidade de definir um momento magnético inicial. Para isso, foi analisada a influência da variação da pressão no momento magnético dos íons de Fe, utilizando a correção U. No caso da célula otimizada, o parâmetro de rede obtido foi $a = 10,1626 \text{ \AA}$, e na ausência da definição de um momento magnético inicial, ambos os ferros convergem para um estado de *low-spin*. A partir do parâmetro de rede inicial, foram aplicadas pressões positiva e negativa por meio da contração e expansão uniforme do parâmetro de rede, variando seu valor de -10% a $+10\%$ em relação ao original. A figura 5.5 mostra o momento magnético total do PB em função do parâmetro de rede. É possível observar que, para pressões positivas (compressão da célula), não ocorre mudança no momento magnético total, indicando estabilidade do estado LS-LS. Em contrapartida, foi observado um aumento significativo no momento magnético total a partir de uma expansão de 3% no parâmetro de rede inicial, indicando a estabilidade dos estados LS-HS. Para compreender a origem dessa mudança, foi realizada uma análise dos momentos magnéticos individuais de cada átomo na estrutura, e verificou-se que a variação ocorre exclusivamente nos centros de ferro. Como ilustrado na Figura 5.6, na célula otimizada inicial ($a = 10,1626 \text{ \AA}$), os íons Fe^{2+} coordenados ao carbono têm momento magnético de $0,99 \mu B$, enquanto que os íons Fe^{3+} coordenados ao nitrogênio têm momento magnético de $0,04 \mu B$, ambos em um estado LS. No entanto, ao expandir o parâmetro de rede para $a = 10,4675 \text{ \AA}$, há um aumento acentuado no momento magnético dos ferros coordenados ao nitrogênio, que passam a apresentar

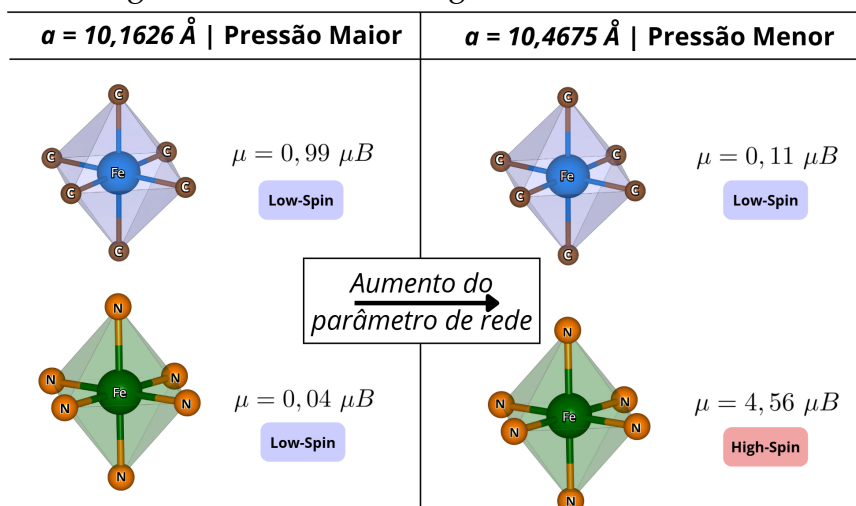
Figura 5.5: Variação do momento magnético total.



Legenda: Momento magnético total em função do parâmetro de rede da célula cúbica do $KFe [Fe(CN)_6]$. Fonte: a autora.

momento magnético de $4,56 \mu B$, o que é característico de um estado de *high-spin*. Esse comportamento indica a ocorrência de um *crossover* de *spin* induzido pela pressão (expansão da rede), o que já foi observado para análogos do PB.

Figura 5.6: Momento magnético dos íons de Fe.

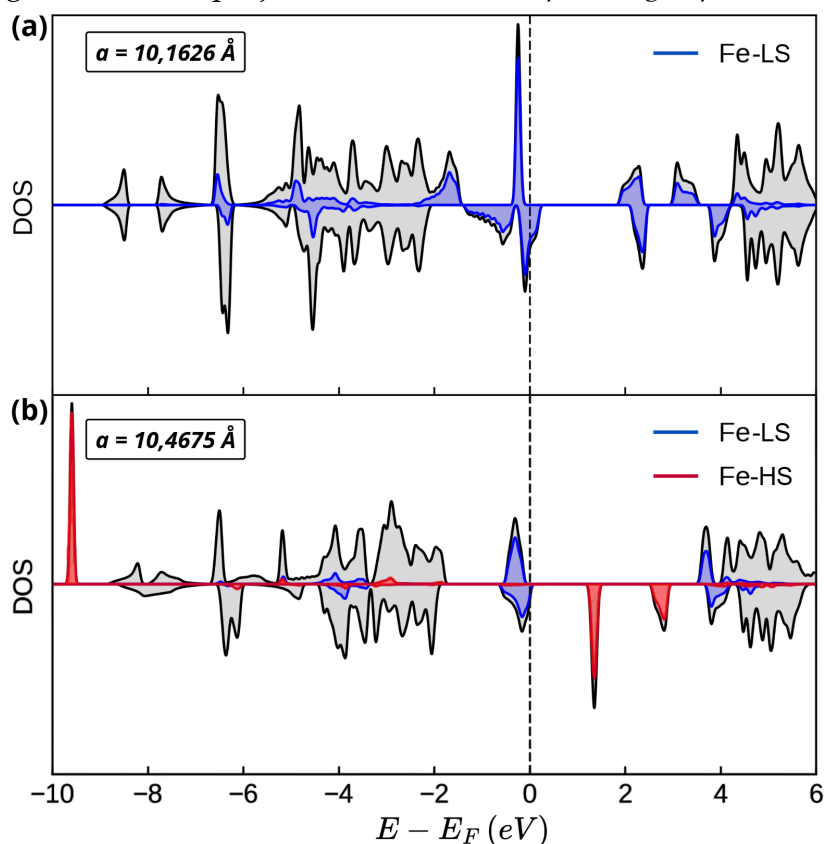


Legenda: momento magnético dos íons de Fe coordenados ao carbono/nitrogênio em função do parâmetro de rede. Fonte: a autora.

Além disso, foi calculada a densidade de estados (DOS) projetada para os íons de ferro nos estados *low-spin* e *high-spin*, com as projeções de *spin up* e *spin down*, apresentadas na figura 5.7(a) e (b). É possível observar que só há estados de *high-spin* com a diminuição da pressão na célula unitária, evidenciando o *spin crossover* induzido pela pressão. Esse comportamento reflete diretamente na estrutura eletrônica do material, onde há uma reorganização nos níveis de energia dos orbitais $3d$ dos íons

de ferro, alterando a ocupação dos estados e, conseqüentemente, o momento magnético. Nesse caso, a forma do *band gap* se mostra mais coerente com os dados encontrados na literatura, sendo caracterizado pela diferença de energia entre os orbitais de valência do $Fe^{2+}-C$ e os orbitais de condução do $Fe^{3+}-N$. Com a projeção de *spin up* e *spin down*, os picos observados no gráfico não representam estados degenerados, mas sim estados com *spins* em diferentes energias. A adição do parâmetro U resulta em uma correlação eletrônica aumentada, o que promove maior localização de elétrons nos centros do Fe, especialmente no $Fe^{3+}-N$, resultando em um aumento do momento magnético.

Figura 5.7: DOS projetada nos íons *low-spin* e *high-spin* do Fe.



Legenda: DOS calculada para o $KFe [Fe(CN)_6]$. (a) $a = 10,1626 \text{ \AA}$, (b) $a = 10,4675 \text{ \AA}$. Fonte: a autora.

5.4 Fônons

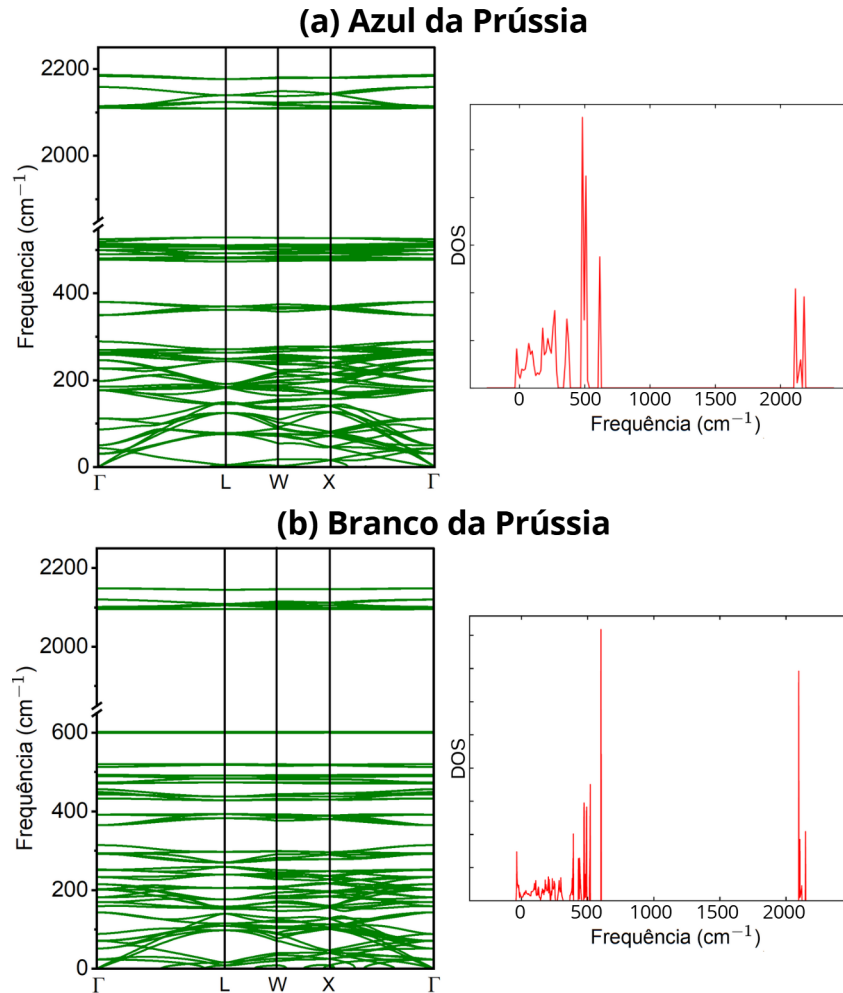
Em temperaturas acima do zero absoluto, os átomos de uma rede cristalina não permanecem estáticos, mas oscilam em torno de suas posições de equilíbrio. Isso causa vibrações coletivas na rede cristalina, que podem ser descritas como a superposição de ondas planas que se propagam infinitamente através do cristal [79]. Essas ondas planas são representadas por quasipartículas chamadas de fônons. Assim, os fônons são os

modos normais de vibração de uma rede cristalina. Cada vibração normal é caracterizada por uma coordenada normal, que pode ser entendida como uma combinação linear de variações nos comprimentos de ligação e nos ângulos entre os átomos. Os modos podem ser classificados em diferentes categorias, como modos de estiramento (ν), de flexão (δ), de torção (ρ ou π) ou deslocamentos relativos de toda célula unitária. Em um cristal tridimensional com N células unitárias, cada uma contendo p átomos, $3pN - 6$ modos vibracionais distintos podem existir [90]. A descrição das vibrações da rede cristalina em termos de fônons possibilita compreender diversas propriedades físicas dos sólidos e técnicas de caracterização dos materiais, visto que os modos vibracionais podem interagir com a radiação eletromagnética. Isso desempenha um papel central na interpretação e aplicação das técnicas de espectroscopia vibracional, como o infravermelho (IR, do inglês *Infrared*) e o Raman, que dependem diretamente da excitação de modos vibracionais da rede cristalina. Assim, os modos vibracionais do cristal podem ser ativos no IR e inativos em Raman, ou vice-versa.

De forma a analisar os modos vibracionais do PB ($KFe [Fe(CN)_6]$), e do PW ($K_2Fe [Fe(CN)_6]$), foram realizados cálculos de fônons utilizando a teoria de perturbação do funcional da densidade (DFPT, do inglês *density functional perturbation theory*), como implementada no *software* VASP. A DFPT calcula a resposta do sistema a uma perturbação externa, o que, no contexto de fônons, é a perturbação por deslocamentos infinitesimais dos átomos em relação às suas posições de equilíbrio. Assim, dado um vetor de onda de fônons, para cada estado eletrônico ocupado, a equação de Kohn-Sham perturbada é resolvida $3p$ vezes — p é o número de átomos na célula unitária — para diferentes perturbações, a fim de obter a função de onda perturbada e a densidade de carga correspondente [91,92]. Em seguida, são aplicados processos de diagonalização para determinar as frequências dos fônons. O processo é dividido em duas etapas principais. Primeiramente, a estrutura é otimizada utilizando DFT+U, com o critério de convergência da energia total na ordem de $10^{-8} eV$, e critério de convergência de forças na ordem de $10^{-6} eV$. Esses parâmetros são mais rigorosos do que os adotados na otimização estrutural convencional, com o objetivo de estabilizar a estrutura e minimizar o surgimento de frequências imaginárias. Com a estrutura otimizada, é utilizada a DFPT para calcular os modos normais de vibração. Assim, os resultados estão ilustrados na figura 5.8. As dispersões e a DOS de fônons são mostradas na figura 5.8(a) para o PB, e na figura 5.8(b) para o PW. No caso do PB, que possui uma célula unitária com 60 átomos, o cálculo resultou em 174 modos vibracionais. Dentre esses, os seis primeiros modos com a frequência mais baixa, localizados na faixa de 0 a $16 cm^{-1}$, apresentaram frequências imaginárias. Para o PW, foram obtidos 186 modos de vibração, dos quais os nove primeiros modos também têm frequência imaginária. A presença dessas frequências, mesmo após uma otimização estrutural rigorosa, pode sugerir que a célula unitária escolhida não seja grande o suficiente para as perturbações, mesmo

possuindo 60 átomos e sendo formada por 4 células primitivas. Assim, é necessário considerar supercélulas em trabalhos futuros, visto que, nesse caso, as forças residuais no estado fundamental estavam praticamente nulas.

Figura 5.8: Dispersão de fônons e DOS dos modos fonônicos.



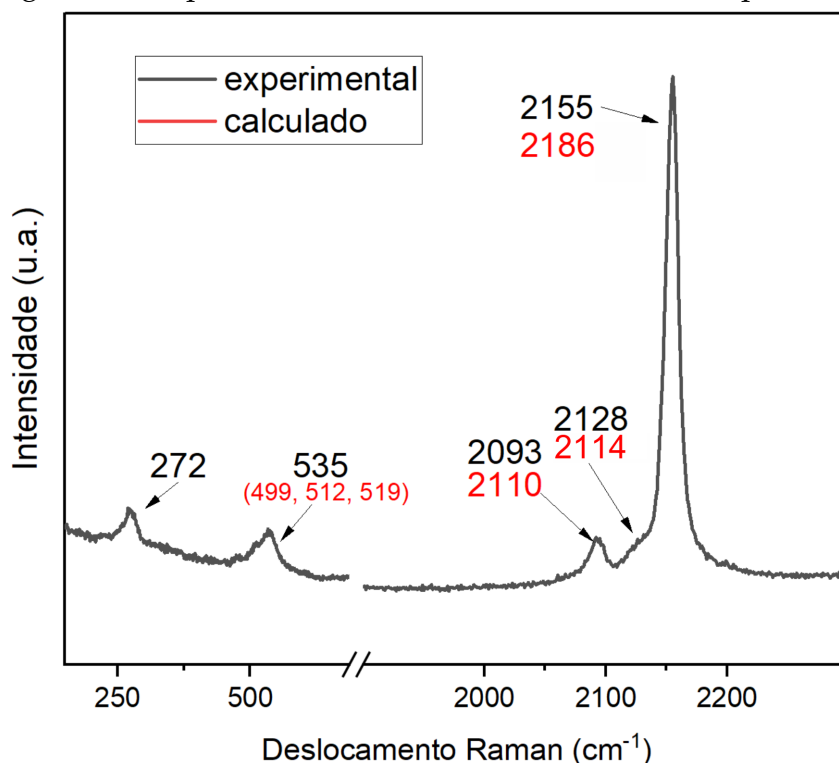
Legenda: (a) $KFe [Fe(CN)_6]$, (b) $K_2Fe [Fe(CN)_6]$ Fonte: a autora.

Em ambas estruturas, observa-se que existe um grande *band gap* de fônons, de aproximadamente 1500 cm^{-1} , dentro do qual as ondas com frequência nessa faixa se tornam localizadas, semelhante ao observado em trabalhos de DFT para análogos do PB [93–95]. Os modos vibracionais entre 2000 e 2200 cm^{-1} são associados ao estiramento da ligação do CN ($\nu(\text{CN})$) [96]. Nos resultados obtidos, o PB apresenta 3 modos vibracionais mais intensos em 2183 cm^{-1} , 2158 cm^{-1} e 2114 cm^{-1} . Para o PW, os picos mais intensos estão localizados em 2148 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} e 2096 cm^{-1} . As frequências entre 2090 cm^{-1} e 2120 cm^{-1} estão associados aos modos vibracionais do grupo CN ligado ao Fe^2 [97,98]. A ausência do modo vibracional de maior frequência (2183 cm^{-1}) na estrutura do PW pode estar relacionada à redução dos íons de Fe^{3+} em Fe^{2+} , ca-

racterística da formação do PW [35]. Além disso, na DOS de fônons do PW, pode-se observar que o pico mais intenso corresponde ao modo em 2096 cm^{-1} , típico da ligação CN com o Fe^{2+} [97,99], o que é bem mais pronunciado do que na DOS de fônons do PB. Também foram identificados modos vibracionais de energias mais baixas, entre 400 e 600 cm^{-1} , os quais são associados ao estiramento da ligação Fe-C [96].

Em seguida, foi realizada a identificação dos modos vibracionais ativos em Raman para o PB, utilizando o *script vasp_raman.py* [100]. A análise preliminar do espectro Raman revelou que os modos ativos se encontram nas seguintes faixas de frequências: 2186 , 2114 , 2110 , 519 , 512 e 499 cm^{-1} . Os modos de alta frequência correspondem ao estiramento da ligação CN, e os modos em torno de 500 cm^{-1} estão associados ao estiramento da ligação Fe-C. Para comparar os modos ativos obtidos teoricamente com dados experimentais, foram analisadas as posições dos picos em relação ao espectro Raman de uma amostra de PB eletrodepositada em grafite, no potencial de $0,3\text{ V}$ vs. SCE (eletrodo saturado de calomelano), mostrada na figura 5.9.

Figura 5.9: Espectro Raman de uma amostra eletrodepositada.



Fonte: adaptado de [101]

Em vermelho, estão indicadas as posições dos picos calculados, enquanto os picos e espectro da amostra estão representados em preto. Observa-se que os picos calculados estão deslocados em relação ao espectro experimental, especialmente perto do pico de 535 cm^{-1} da amostra, o qual não corresponde a um pico específico dos cálculos. Essa divergência pode ser atribuída a vários fatores, entre eles: o uso de uma célula

unitária pequena nos cálculos de fônons, que pode não ter capturado distorções locais e estresse presentes na amostra real; a ausência de moléculas de água na estrutura modelada, uma vez que a estrutura do $KFe [Fe(CN)_6]$ considerada é ideal e livre de defeitos. Esses resultados evidenciam a necessidade de considerar supercélulas em trabalhos futuros, a fim de capturar de forma mais precisa os efeitos estruturais locais que influenciam os modos vibracionais.

Capítulo 6

Intercalação de cátions no Azul e Branco da Prússia solúveis

Este capítulo apresenta os resultados associados às propriedades estruturais e eletrônicas do PB e PW solúveis com a intercalação de metais alcalinos terrosos, obtidos após o ajuste do parâmetro U .

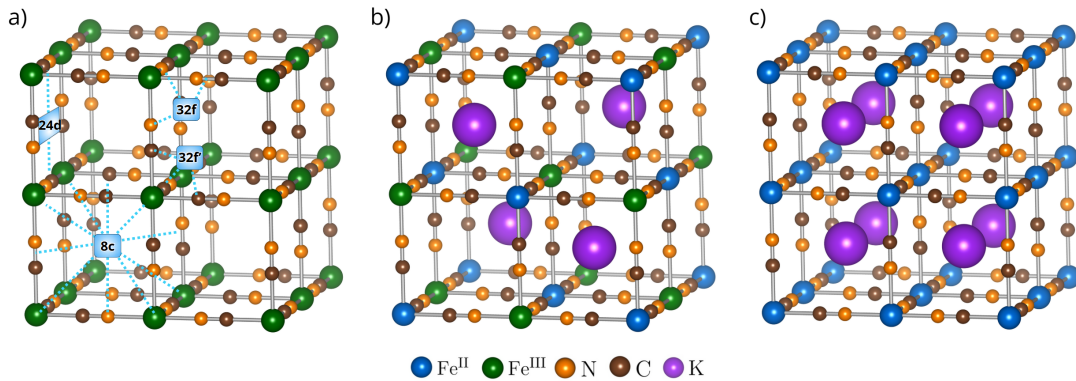
6.1 Otimização das células unitárias

A figura 6.1 ilustra a célula unitária padrão dos análogos do Azul da Prússia. A estrutura geral é uma célula cúbica com grupo espacial $F\bar{4}3m$, caracterizada por uma estrutura metal-orgânica (MOF) com grandes sítios intersticiais. Esses sítios são capazes de acomodar íons alcalinos, permitindo a formação de compostos específicos. As figuras 6.1(a) e 6.1(b) representam as células unitárias do azul da Prússia solúvel e do branco da Prússia solúvel, respectivamente. Como mencionado anteriormente, os sítios intersticiais mais simétricos dentro da célula, destacados na figura 6.1(c), correspondem às posições $8c$, $24d$, $32f$ e $32f'$, conforme especificado na notação de Wyckoff. A célula unitária do azul da Prússia contém quatro íons alcalinos, juntamente com quatro íons Fe no estado de oxidação $3+$ e quatro íons Fe no estado de oxidação $2+$. Para maior clareza, são ilustrados íons de potássio ocupando o sítio $8c$ no esquema da figura 6.1a). Em contraste, a célula unitária do branco da prússia (figura 6.1b) acomoda oito íons alcalinos nos sítios intersticiais, com todos os íons Fe no estado de oxidação $2+$.

A partir das estruturas da figura 6.1, intercalamos individualmente cada um dos íons de K , Li , Na e Rb nos sítios intersticiais $8c$, $24d$, $32f$ e $32f'$, para as formas solúveis do PB e do PW, totalizando 32 configurações. As células da forma $AFe [Fe(CN)_6]$ possuem 60 átomos, sendo: 8 átomos de ferro, 24 de carbono, 24 de nitrogênio e 4 átomos do cátion intercalado. As células da forma $A_2Fe [Fe(CN)_6]$ possuem 64 átomos no total, tendo o mesmo número de átomos de ferro, carbono e nitrogênio que a

célula dos PBs, porém com 8 átomos do cátion intercalado. Todas as células unitárias foram relaxadas, permitindo-as otimizar suas distâncias interatômicas, sem nenhuma restrição no volume ou estrutura cristalina. Em todos os casos, a estrutura inicial era cúbica, com grupo espacial $F\bar{4}3m$.

Figura 6.1: Estruturas cristalinas dos análogos do Azul da Prússia.



Legenda: (a) sítios intersticiais dos PBAs, (b) PB solúvel, (c) PW solúvel.

Fonte: a autora.

As tabelas 6.1 e 6.3 apresentam a fase final, os parâmetros de rede a , b e c , os ângulos axiais α , β e γ , o volume V e a energia relativa E_r de cada uma das 32 estruturas após a relaxação iônica. A nomenclatura dos sítios $8c$, $24d$, $32f$ e $32f'$ se refere à simetria do grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Nas estruturas finais otimizadas, especialmente nos casos em que a simetria não corresponde mais a esse grupo espacial, os sítios anteriormente equivalentes a esses passam a receber denominações distintas, conforme a nomenclatura de Wyckoff. Esses sítios finais estão descritos nas tabelas 6.1 e 6.3, indicados entre parênteses. Assim, mesmo que a posição relativa do átomo dentro da estrutura final seja preservada — por exemplo, a posição $(1/4, 1/4, 1/4)$ do sítio $8c$ —, a nomenclatura será diferente caso a simetria não seja mais $Fm\bar{3}m$.

A energia relativa E_r é calculada comparando os quatro sítios intersticiais iniciais para cada íon intercalado, através da seguinte relação:

$$E_r = E_{total} - \min(E_{total}) \quad (6.1)$$

onde E_{total} é a energia total depois da relaxação, havendo um valor para cada um dos quatro sítios intersticiais, e $\min(E_{total})$ é o menor desses quatro valores. Assim, o sítio que tiver a energia E_r igual a 0 será o sítio intersticial mais estável para cada íon.

6.1.1 Azul da Prússia

Conforme mostra a tabela 6.1, a introdução de íons alcalinos no sítio $8c$ no PB solúvel não altera a simetria cristalina após o relaxamento; no entanto, observa-se um aumento

no volume da célula com a intercalação de íons alcalinos mais pesados. Quando os íons são colocados nos sítios $24d$, a otimização das células leva consistentemente a uma estrutura ortorrômbica, independentemente do tipo de íon. Essa distorção ortorrômbica altera o grupo espacial da célula unitária para $Immm$, representando sistematicamente uma contração da estrutura cúbica ao longo de uma direção, perpendicular aos planos que contêm os sítios $24d$ ocupados pelos íons alcalinos. As estruturas do PB intercalado com Li e Na no sítio $24d$, as quais têm a menor energia total e simetria de grupo espacial $Immm$, são apresentadas nas Figuras 6.2a) e 6.2b), onde as distorções resultantes podem ser observadas. À medida que o número atômico dos íons alcalinos intercalados no sítio $24d$ aumenta, a anisotropia da célula se torna mais pronunciada, aproximando-se de uma estrutura tetragonal em vez de ortorrômbica. Isso é evidenciado pelas diferenças entre os parâmetros de rede a e c e pela aproximação do ângulo γ de 90° .

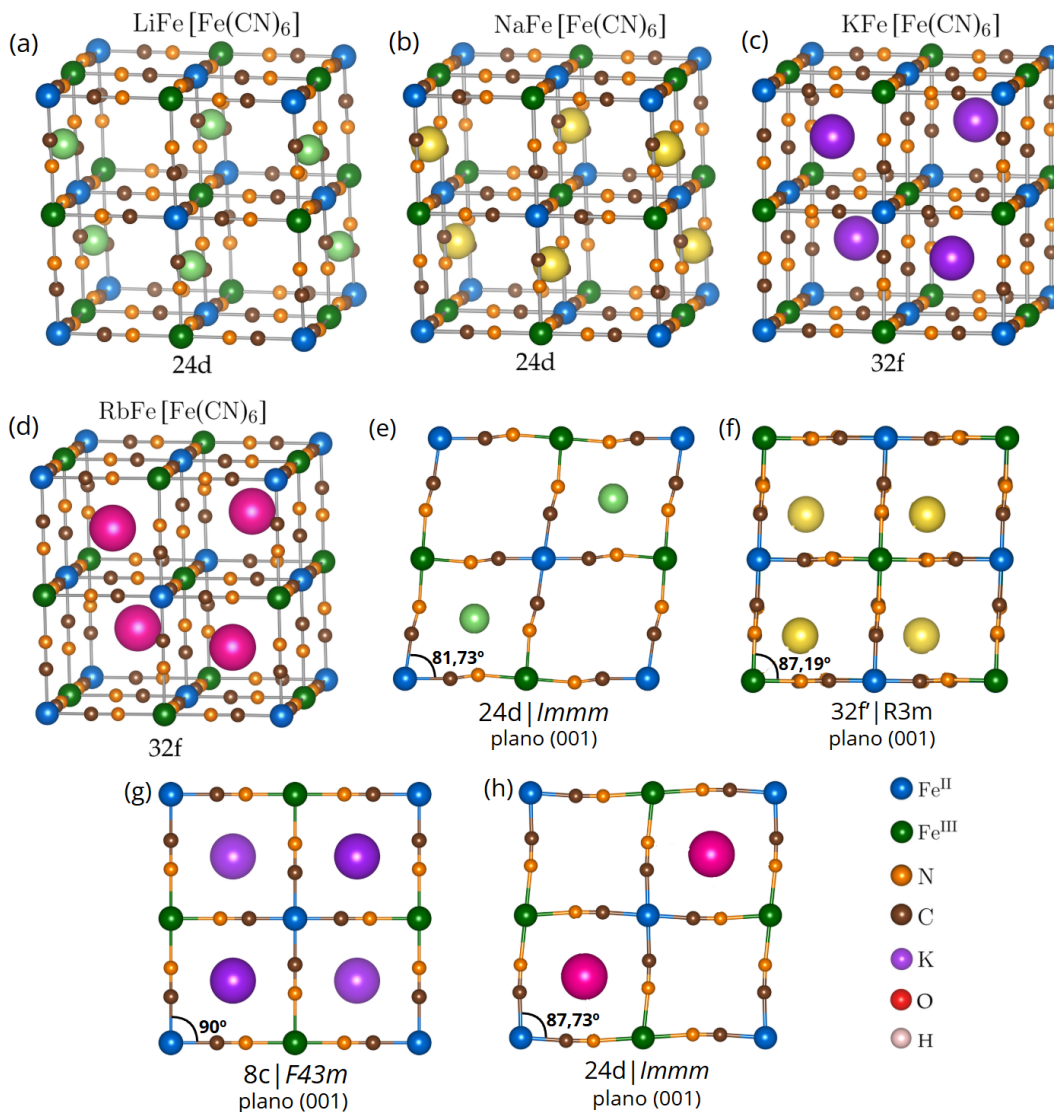
Quando os íons são inicialmente colocados nos sítios $32f$ e $32f'$ no PB solúvel, as células unitárias convergem para uma estrutura trigonal, com grupo espacial romboédrico $R3m$, independentemente do íon. A distorção trigonal da célula cúbica é mínima para íons de K e Rb , mas se torna mais significativa para íons de Li e Na . A tabela 6.1 também apresenta as energias totais, E_r , onde as configurações correspondentes à energia mínima para cada íon alcalino são apresentadas em negrito. Essas configurações mais estáveis estão ilustradas nas figuras 6.2(a)-(d), e outras distorções vistas pela projeção do plano (001) são mostradas nas figuras 6.2(e)-(h). Para íons de Li e Na , as configurações mais estáveis correspondem a estruturas ortorrômbicas. Nos casos de K e Rb , as energias totais das estruturas romboédrica e cúbica são bastante semelhantes e relativamente pequenas. Outra observação importante é que, para íons de K , o sítio intersticial mais estável é o $32f$, que está próximo aos átomos de nitrogênio ligados ao Fe^{3+} . No entanto, para o Rb , o sítio $32f'$ é o mais estável.

Em específico para o PB intercalado com K e Rb , a distorção romboédrica é bem pequena, como mostrado nas figuras 6.2c) e 6.2d), uma vez que os íons estão localizados muito próximos ao sítio $8c$. Em relação ao K , os íons estão deslocados aproximadamente $0,33 \text{ \AA}$ da posição do sítio $8c$, no centro da estrutura cúbica em direção ao canto do sítio $32f$. Para o Rb , esse deslocamento é da ordem de $0,17 \text{ \AA}$, praticamente no sítio $8c$. Esses deslocamentos dos íons dentro da estrutura são esperados. Em estruturas monoclinicas do PW solúvel e de seus análogos, preparadas por método químico, foram observados deslocamentos dos íons de K em relação à posição central do octante da célula unitária, com amplitudes em torno de $0,5 \text{ \AA}$ [102].

Ainda, de modo a analisar melhor as distorções nas células unitárias, a tabela 6.2 apresenta as distâncias do íon intercalado ao átomo de Fe vizinho mais próximo, para diferentes intercalações no PB. Pode-se observar que para as células cúbicas, que apresentam as menores distorções, essa distância é da ordem de $4,40 \text{ \AA}$. Em contraste, essa distância diminui nas células romboédricas, especialmente nos casos intercalados

com *Li* no sítio $32f$, onde cai para $2,54 \text{ \AA}$, o que demonstra uma diminuição na distância *Fe*-íon que acompanha a distorção das células romboédricas.

Figura 6.2: Células otimizadas do Azul da Prússia solúvel.



Legenda: células otimizadas, com a nomenclatura dos sítios intercalados na estrutura inicial. Íons de (a) *Li* no sítio $24d$, (b) *Na* no sítio $24d$, (c) *K* no sítio $32f$, (d) *Rb* no sítio $32f$. Projeção do plano (001) da otimização de (e) *Li* no sítio $24d$, (f) *Na* no sítio $32f'$, (g) *K* no sítio $8c$ e (h) *Rb* no sítio $24d$. Fonte: a autora.

Tabela 6.1: Parâmetros estruturais e energia relativa do Azul da Prússia solúvel.

Íon	Sítio inicial (final)	Fase final	Grupo espacial	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$\alpha = \beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$E_r(eV)$
Li	8c(4c)	Cúbica	$F\bar{4}3m$	10,139	a	1042,24	90,00	α	4,355
	24d(2c)	Ortorrômbica	Immm	10,157	10,155	1036,61	90,00	81,73	0
	32f'(3a)	Romboédrica	$R3m$	10,168	a	1047,24	87,09	α	1,930
	32f(3a)	Romboédrica	$R3m$	10,195	a	1059,53	89,95	90,05	0,603
Na	8c(4c)	Cúbica	$F\bar{4}3m$	10,143	a	1043,50	90,00	α	1,821
	24d(2c)	Ortorrômbica	Immm	10,247	10,152	1062,13	90,00	85,12	0
	32f'(3a)	Romboédrica	$R3m$	10,168	a	1047,41	87,19	α	1,112
	32f(3a)	Romboédrica	$R3m$	10,183	a	1055,87	89,73	90,27	0,766
K	8c(4c)	Cúbica	$F\bar{4}3m$	10,163	a	1049,58	90,00	α	0,178
	24d(2c)	Ortorrômbica	$Immm$	10,412	10,138	1097,96	90,00	87,37	3,021
	32f'(3a)	Romboédrica	$R3m$	10,178	a	1054,34	90,08	α	0,063
	32f(3a)	Romboédrica	R3m	10,180	a	1054,54	89,07	90,93	0
Rb	8c(4c)	Cúbica	$F\bar{4}3m$	10,175	a	1053,46	90,00	α	0,123
	24d(2c)	Ortorrômbica	$Immm$	10,512	10,129	1118,36	90,00	87,73	5,440
	32f'(3a)	Romboédrica	R3m	10,188	a	1057,48	90,46	α	0
	32f(3a)	Romboédrica	$R3m$	10,512	10,180	1055,04	90,13	89,87	0,150

Legenda: fase final, grupo espacial, parâmetros de rede, ângulos axiais e energia relativa após a otimização das células.

Fonte: a autora.

Embora estudos anteriores indiquem que a preferência pelo sítio está principalmente associada ao raio iônico dos íons intercalados [15], os resultados aqui descritos sugerem que o raio iônico afeta principalmente o volume da célula relaxada, conforme mostrado na tabela 6.1, onde se pode observar que, para íons no sítio $8c$ na estrutura cúbica, o volume da célula relaxada aumenta com o raio iônico do íon intercalado.

Tabela 6.2: Distância dos íons intercalados ao átomo de *Fe* vizinho mais próximo em células do Azul da Prússia solúvel.

	$8c$	$32f'$	$32f$
Íon	Fe-íon(Å)	Fe-íon(Å)	Fe-íon(Å)
Li	4,39	2,81	2,54
Na	4,39	3,43	3,15
K	4,40	4,16	4,00
Rb	4,41	4,36	4,38

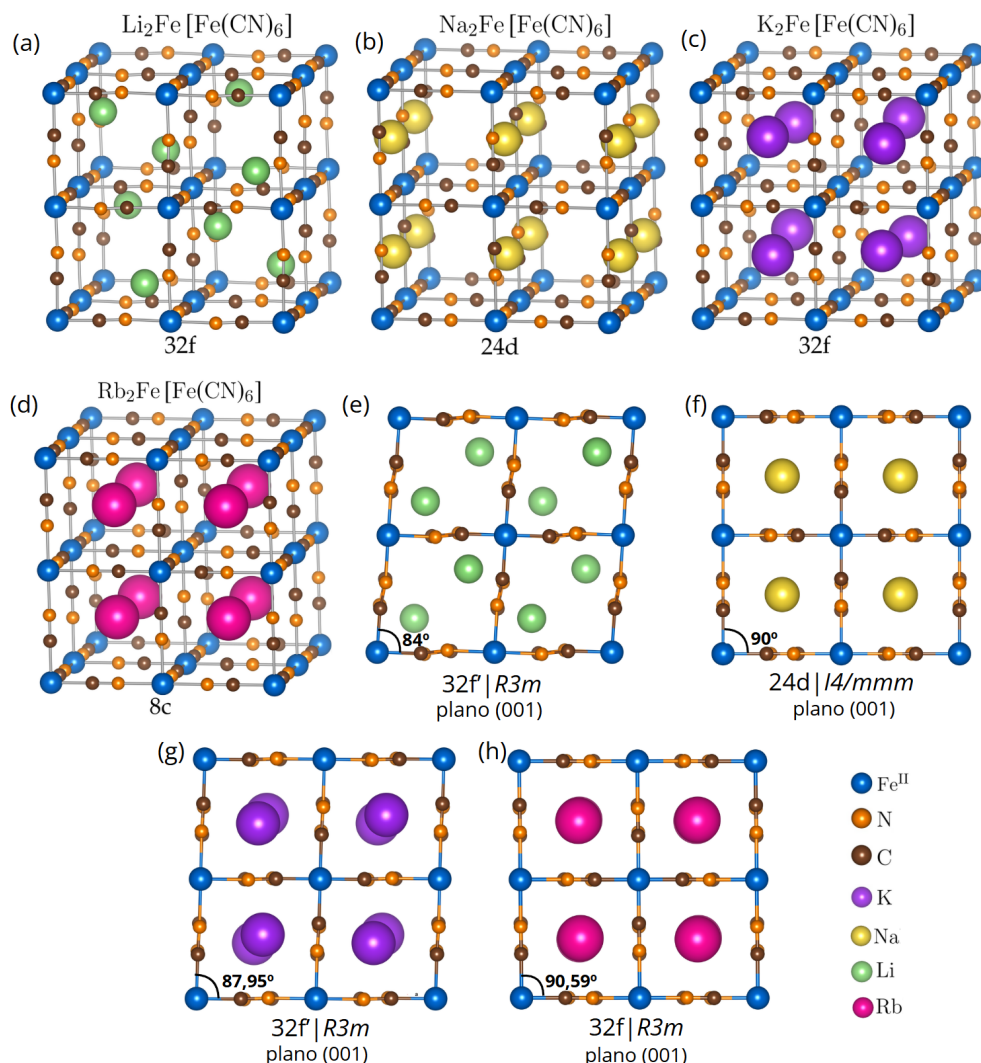
6.1.2 Branco da Prússia

Para a forma solúvel do Branco da Prússia, a tabela 6.3 e a figura 6.3 apresentam o resultado das relaxações das células unitárias. Nesse caso, todas as estruturas otimizadas também eram inicialmente cúbicas, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Assim como no PB, também é possível observar um aumento no volume da célula unitária com a intercalação de íons alcalinos mais pesados, exceto no caso do sítio $32f$, onde os maiores volumes observados são das células intercaladas com *Li* e *Na*. Como pode ser visto nessa tabela, a introdução de íons alcalinos no sítio $8c$ não altera a simetria cristalina do PW, semelhante ao comportamento observado no PB. No entanto, quando os íons são colocados no sítio $24d$ e as células são otimizadas, uma distorção tetragonal é observada, resultando em uma célula unitária com o grupo espacial $I4/mmm$.

Já as células unitárias com íons nos sítios intersticiais $32f$ e $32f'$ também relaxaram em estruturas cristalinas romboédricas, como observado para o PB solúvel. Os valores das energias relativas totais E_r , apresentados na tabela 6.3, indicam que na simetria cristalina romboédrica com intercalação no sítio $32f$, a distorção também é mínima para íons de *K* e *Rb*, porém se torna mais significativa para íons de *Li* e *Na*, onde é possível observar que essa é de longe a configuração mais estável para o PW com *Li*. As estruturas finais que exibem a menor energia total para cada íon alcalino podem ser vistas nas figuras 6.3(a)-(d), e as distorções em relação ao ângulo γ podem ser visualizadas pela projeção do plano (001) nas figuras 6.3(e)-(h).

Para a intercalação de íons de *Na* no PW, a estrutura tetragonal, obtida pela intercalação no sítio $24d$, é levemente mais estável do que a estrutura romboédrica obtida pelo posicionamento de íons de *Na* nos sítios $32f$, sugerindo que ambas as configurações podem ocorrer na natureza. Para o *Li*, a estrutura romboédrica com intercalação no $32f$

Figura 6.3: Células otimizadas do Branco da Prússia solúvel.



Legenda: células otimizadas, com a nomenclatura dos sítios intercalados na estrutura inicial. Íons de (a) *Li* no sítio 32*f*, (b) *Na* no sítio 24*d*, (c) *K* no sítio 32*f*, (d) *Rb* no sítio 8*c*. Projeção do plano (001) da otimização de (e) *Li* no sítio 32*f'*, (f) *Na* no sítio 24*d'*, (g) *K* no sítio 32*f'* e (h) *Rb* no sítio 32*f'*. Fonte: a autora.

é bem mais estável que as outras, cerca de 2 eV de diferença para a estrutura intercalada no 24*d*, e 2,5 eV para a estrutura intercalada no 32*f'*, indicando uma estabilidade maior quando o *Li* está coordenado ao canto do nitrogênio. No caso do *K* e *Rb*, a introdução de íons nos sítios 32*f* e 32*f'* leva a uma estrutura otimizada que se aproxima bastante da configuração intercalada no sítio 8*c*. Essa similaridade é evidente em termos dos parâmetros de rede, energia total e posições iônicas.

Tabela 6.3: Parâmetros estruturais e energia relativa do Branco da Prússia solúvel.

Íon	Sítio inicial (final)	Fase final	Grupo espacial	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$\alpha = \beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$E_r(eV)$
Li	8c(8c)	Cúbica	$Fm\bar{3}m$	10,140	a	1042,69	90,00	α	8,330
	24d(4c)	Tetragonal	$I4/mmm$	10,133	10,243	1051,78	90,00	α	1,994
	32f'(6c)	Romboédrica	$R\bar{3}m$	10,193	a	1042,90	84,00	α	2,481
	32f(6c)	Romboédrica	$R\bar{3}m$	10,233	a	1071,28	89,41	90,59	0
Na	8c(8c)	Cúbica	$Fm\bar{3}m$	10,151	a	1045,84	90,00	α	2,625
	24d(4c)	Tetragonal	$I4/mmm$	10,279	10,239	1081,96	90,00	α	0
	32f'(6c)	Romboédrica	$R\bar{3}m$	10,181	a	1044,65	85,16	α	1,101
	32f(6c)	Romboédrica	$R\bar{3}m$	10,219	a	1065,47	88,08	91,92	0,471
K	8c(8c)	Cúbica	$Fm\bar{3}m$	10,187	a	1057,05	90,00	α	0,004
	24d(4c)	Tetragonal	$I4/mmm$	10,710	10,190	1168,91	90,00	α	6,146
	32f'(6c)	Romboédrica	$R\bar{3}m$	10,191	a	1056,44	87,95	α	0,042
	32f(6c)	Romboédrica	$R\bar{3}m$	10,188	a	1056,91	89,05	90,95	0
Rb	8c(8c)	Cúbica	$Fm\bar{3}m$	10,213	a	1065,34	90,00	α	0
	24d(4c)	Tetragonal	$I4/mmm$	11,037	10,149	1236,22	90,00	α	11,085
	32f'(6c)	Romboédrica	$R\bar{3}m$	10,212	a	1064,89	90,23	α	0,038
	32f(6c)	Romboédrica	$R\bar{3}m$	10,214	a	1065,32	89,42	90,58	0,005

Legenda: Fase final, parâmetros de rede, ângulos axiais e energia relativa após a intercalação de íons. A configuração mais estável está destacada em cinza e negrito.

Fonte: a autora.

6.1.3 Entalpia de formação, variação no volume e energia de distorção

A entalpia de formação ΔH_f^o , a variação no volume ΔV e a energia de distorção ΔE foram calculadas para todas as estruturas otimizadas do Azul e Branco da Prússia solúvel, e estão presentes nas tabelas 6.4 e 6.5. A entalpia de formação das células unitárias, representada por ΔH_f^o , foi obtida com as seguintes equações [103]:

$$\Delta H_f^o = E(PB_s) - E(xA) - E(Fe^{3+}) - E(Fe^{2+}) - 6E(CN) \quad (6.2)$$

$$\Delta H_f^o = E(PW_s) - E(xA) - E(Fe^{2+}) - E(Fe^{2+}) - 6E(CN), \quad (6.3)$$

onde x é o índice estequiométrico, A é o cátion intercalado e $E(PB)$ ou $E(PW)$ é a energia do composto por unidade de fórmula, obtida na otimização das células. Para o cálculo de $E(A)$, foi otimizada uma célula cúbica de Li , Na , K e Rb metálicos, e obtida a energia total por átomo, para cada caso. Para o cálculo de $E(Fe^{3+})$, foi relaxada uma célula cúbica de Fe metálico, com $U = 7$, e obtida a energia total por átomo. Similarmente, para $E(Fe^{2+})$, a mesma célula unitária foi relaxada, agora com $U = 3$. Para o cálculo de $E(CN)$, foi relaxada uma molécula de cianeto, com 15\AA de vácuo nos três eixos e k -points $1 \times 1 \times 1$.

Todas as estruturas exibem entalpias de formação notavelmente negativas, indicando suas estabilidades termodinâmicas. São observadas pequenas variações na entalpia de formação em função da distorção da rede, o que surge da ocupação iônica específica do sítio. Desse modo, uma diminuição sistemática na entalpia de formação é observada com o aumento do raio iônico, sugerindo que estruturas que incorporam cátions maiores são comparativamente mais estáveis. Essa tendência sugere que íons menores, como o Li^+ , causam menor estabilidade à estrutura.

Para o PB, essa tendência não é observada apenas para intercalações no sítio $24d$, onde a entalpia é menor para íons de Na e Li . Para o PW, além do sítio $24d$, essa tendência também não é observada para intercalações no sítio $32f$. No sítio $24d$, a entalpia é maior para o Rb , e menor para a intercalação com Na , seguida de K e Li . No sítio $32f$, a entalpia é menor para o Li do que para o Na . Além disso, pode-se observar que as estruturas do PB são ligeiramente mais estáveis do que as estruturas do PW, apresentando valores menores de H_f^o .

A variação no volume, representada por ΔV , define a mudança relativa no volume da célula unitária, em porcentagem, quando comparada com a estrutura cúbica padrão para cada íon. Assim, as células que apresentam $\Delta V = 0$ são as estruturas cúbicas. Para o PB, pode-se observar na tabela 6.4 que a maior variação no volume para a intercalação com o Li é no sítio $32f$, que resulta em uma simetria romboédrica. No caso dos íons de Na , a maior variação é na intercalação no sítio $24d$, que resulta em uma simetria ortorrômbica como a estrutura mais estável. Para as intercalações com K e Rb , as

Tabela 6.4: Entalpia de formação, variação no volume e energia de distorção para o Azul da Prússia solúvel.

Íon	Sítio ini.	Grupo Esp.	$V(\text{Å}^3)$	$\Delta V(\%)$	$E(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$\Delta H_f^0(\text{eV}/\text{átomo})$
Li	8c	$F\bar{4}3m$	1042,24	0	4,355	0	-1,898
	24d	Immm	1036,61	-0,54	0	-4,355	-1,971
	32f'	$R3m$	1047,24	0,48	1,930	-2,425	-1,938
	32f	$R3m$	1059,53	1,66	0,603	-3,752	-1,960
Na	8c	$F\bar{4}3m$	1043,50	0	1,821	0	-1,946
	24d	Immm	1062,13	1,79	0	-1,821	-1,976
	32f'	$R3m$	1047,41	0,37	1,112	-0,709	-1,957
	32f	$R3m$	1055,87	1,19	0,766	-1,055	-1,963
K	8c	$F\bar{4}3m$	1049,58	0	0,178	0	-2,012
	24d	$Immm$	1097,96	4,61	3,021	2,843	-1,965
	32f'	$R3m$	1054,34	0,45	0,063	-0,114	-2,014
	32f	R3m	1054,54	0,47	0	-0,178	-2,015
Rb	8c	$F\bar{4}3m$	1053,46	0	0,123	0	-2,025
	24d	$Immm$	1118,36	6,16	5,440	5,317	-1,936
	32f'	R3m	1057,48	0,38	0	-0,123	-2,027
	32f	$R3m$	1055,04	0,15	0,150	0,027	-2,024

maiores variações observadas são das intercalações no sítio 24d, que são as estruturas menos estáveis para os íons com maior raio iônico. No geral, como visto para o *Li* e *Na*, a mudança relativa no volume nem sempre será maior para as estruturas menos estáveis.

Para o PW, as variações no volume ΔV seguem a mesma tendência observada para o PB, e podem ser vistas na tabela 6.5. Para *K* e *Rb*, as maiores variações também são no sítio 24d, sendo relativamente bem maiores do que no caso do PB. Nesses casos, quase não há diferença no volume das intercalações nos sítios 8c, 32f' e 32f, visto que os íons saem do sítio inicial e vão em direção ao sítio 8c. Na intercalação com íons de *Li*, a maior variação também é no sítio 32f, e com íons de *Na*, é no sítio 24d. Com esses íons, é possível notar que a diferença no volume é muito pequena para as intercalações nos sítios 8c e 32f'.

Além disso, a energia de distorção ΔE é definida como a diferença entre a energia total da estrutura relaxada (distorcida) e a energia da configuração cúbica ideal em volume igual, para cada cátion. Essa métrica tem a função de refletir o ganho energético associado ao relaxamento estrutural. Para intercalações com *Li* e *Na* no sítio 24d, são observados ganhos de energia substanciais, indicando uma forte tendência para

Tabela 6.5: Entalpia de formação, variação no volume e energia de distorção para o Branco da Prússia solúvel.

Íon	Sítio ini.	Grupo Esp.	$V(\text{Å}^3)$	$\Delta V(\%)$	$E(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$\Delta H_f^0(\text{eV}/\text{átomo})$
Li	8c	$Fm\bar{3}m$	1042,69	0	8,330	0	-1,721
	24d	$I4/mmm$	1051,78	0,87	1,994	-6,336	-1,820
	32f'	$R\bar{3}m$	1042,90	0,02	2,481	-5,849	-1,812
	32f	$R\bar{3}m$	1071,28	2,74	0	-8,330	-1,851
Na	8c	$Fm\bar{3}m$	1045,84	0	2,625	0	-1,810
	24d	$I4/mmm$	1081,96	3,45	0	-2,625	-1,851
	32f'	$R\bar{3}m$	1044,65	-0,11	1,101	-1,524	-1,834
	32f	$R\bar{3}m$	1065,47	1,88	0,471	-2,154	-1,843
K	8c	$Fm\bar{3}m$	1057,05	0	0,004	0	-1,934
	24d	$I4/mmm$	1168,91	10,58	6,146	6,142	-1,838
	32f'	$R\bar{3}m$	1056,44	-0,06	0,042	0,038	-1,934
	32f	$R\bar{3}m$	1056,91	-0,01	0	-0,004	-1,934
Rb	8c	$Fm\bar{3}m$	1065,34	0	0	0	-1,957
	24d	$I4/mmm$	1236,22	16,04	11,085	11,085	-1,783
	32f'	$R\bar{3}m$	1064,89	-0,04	0,038	0,038	-1,956
	32f	$R\bar{3}m$	1065,32	0,002	0,005	0,005	-1,956

distorções da rede, além de alta probabilidade de tais configurações ocorrerem na natureza, tanto para o PB como para o PW. Em contraste, para os íons de *K* e *Rb*, o ganho de energia é mínimo, sugerindo que fases cúbicas ideais e distorcidas podem coexistir, especialmente para o PW.

Capítulo 7

Intercalação de cátions no Azul e Branco da Prússia insolúveis

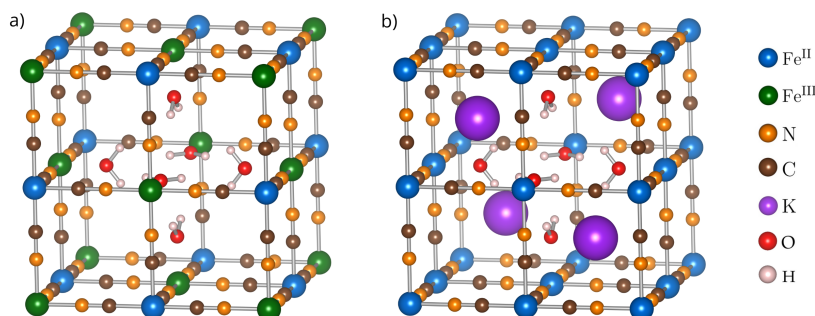
Neste capítulo, são apresentados os resultados associados às propriedades estruturais e eletrônicas do PB e PW insolúveis, com a intercalação de íons de *K* e *Na* nos sítios das estruturas.

7.1 Otimização das células unitárias

Na forma insolúvel do Azul da Prússia, quatro íons alcalinos são removidos da célula unitária do PB solúvel, bem como um grupo de hexacianoferrato, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, de forma a manter o equilíbrio de cargas da estrutura. A remoção do ânion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ cria uma cavidade no centro da célula unitária, que pode ser preenchida com moléculas de água. Para investigar a estabilidade das estruturas insolúveis, foram testadas diferentes configurações variando a quantidade de moléculas de água na célula unitária. Em uma das tentativas, foram adicionadas 14 moléculas de água à estrutura, sendo consideradas duas configurações distintas: uma com as moléculas posicionadas nos sítios $24d$, e outra nos sítios $8c$. No entanto, ambas as configurações não convergiram durante a relaxação estrutural e não puderam ser consideradas para a intercalação. Assim, para estabilizar a estrutura cristalina, foi necessário considerar a célula unitária com seis moléculas de água, que pode ser vista na figura 7.1(a), representando o $Fe_4^{III} [Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$. Para o Branco da Prússia, há a inserção de quatro íons alcalinos na célula unitária, o que leva à redução dos Fe^{III} em Fe^{II} . Essa estrutura inicial do PW insolúvel, $K_4Fe_4^{II} [Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$, está ilustrada na figura 7.1(b).

Para o PB, foi otimizada apenas uma estrutura, visto que esse composto não apresenta cátions em sua célula unitária. Já para o PW, foram consideradas intercalações com íons de *K* e *Na* nos quatro sítios intersticiais, totalizando oito estruturas distintas. Assim, a tabela 7.1 fornece os resultados otimizados para as células unitárias das formas

Figura 7.1: Células iniciais do Azul e Branco da Prússia insolúvel.



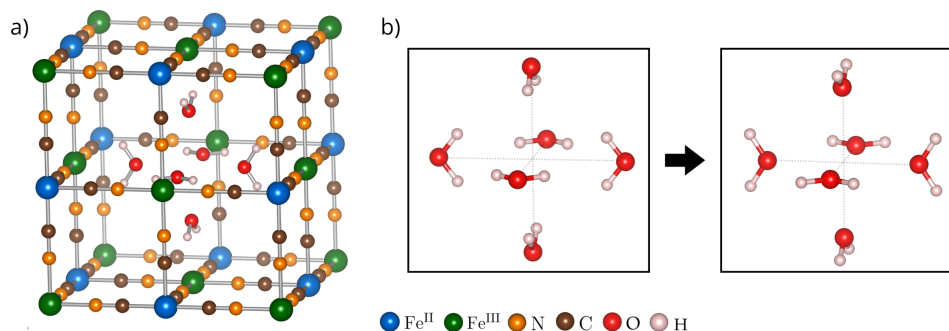
Legenda: (a) célula do Azul da Prússia insolúvel, (b) célula do Branco da Prússia insolúvel.

Fonte: a autora.

insolúveis do PB e PW, ilustradas nas figuras 7.2 e 7.3. Todas as estruturas otimizadas eram inicialmente cúbicas.

A estrutura otimizada do PB não acomoda nenhum íon alcalino, sendo uma célula unitária de hexacianoferrato(II) de ferro(III) contendo seis moléculas de água. O processo de otimização resulta em uma célula cúbica com volume reduzido e sem distorções significativas. No entanto, como mostrado na Figura 7.2b), há um rearranjo perceptível na orientação e posição das moléculas de água, que agora estão rotacionadas para fora em 180° e deslocadas para mais perto do centro da célula. Assim, investigou-se se essa reorientação poderia ser causada pelas interações de van der Waals. No entanto, a otimização estrutural incluindo vdW resultou em uma configuração praticamente idêntica à obtida sem considerar os efeitos de van der Waals, sem alterações significativas nas orientações e posições das moléculas de água dentro da estrutura.

Figura 7.2: Célula otimizada do Azul da Prússia insolúvel.

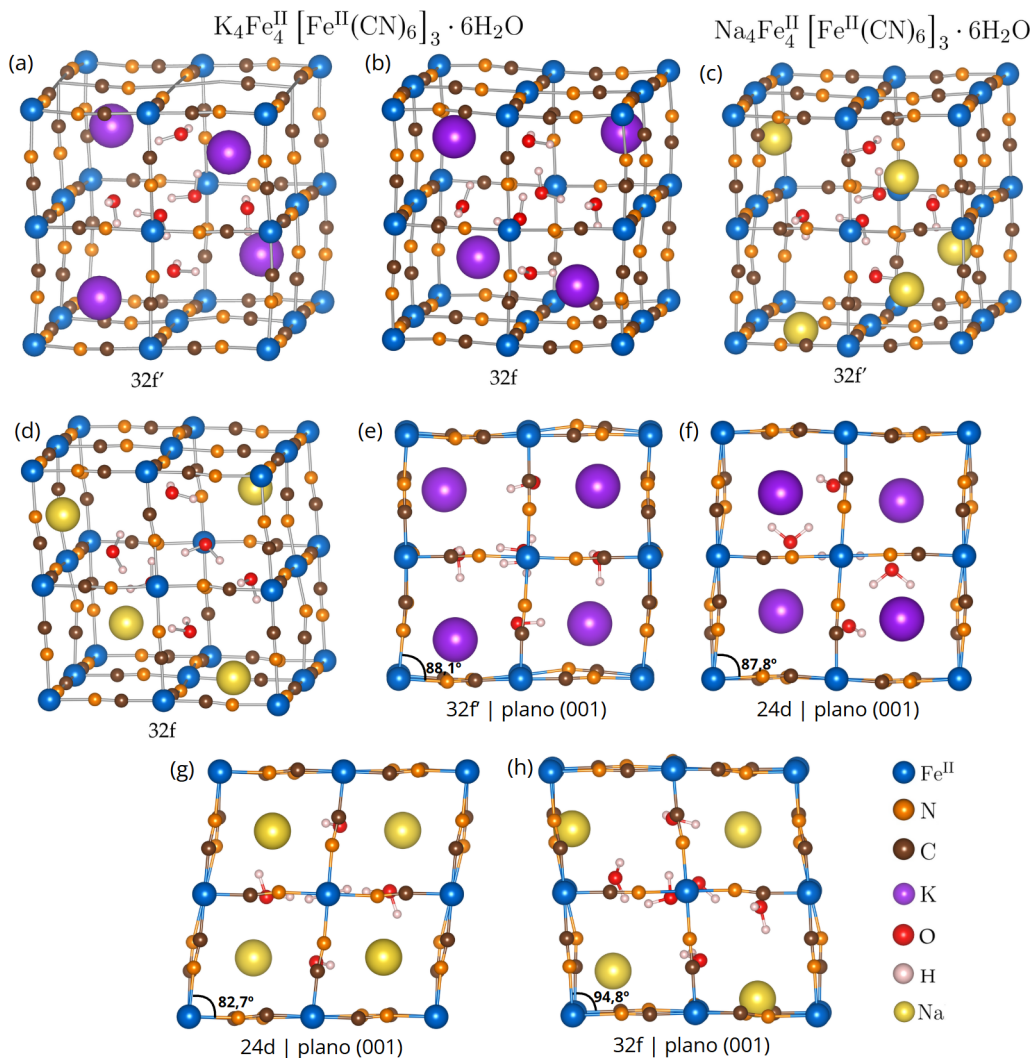


Legenda: (a) célula otimizada do PB insolúvel, (b) reorientação das moléculas de água durante a otimização. Fonte: a autora.

Em contraste ao PB, as formas insolúveis do PW apresentam distorções estruturais significativamente mais pronunciadas, que parecem ser induzidas principalmente pela disputa entre as moléculas de água e os íons alcalinos pela ocupação dos sítios na célula unitária. Como ilustrado na figura 7.2, todas as configurações otimizadas também

apresentam uma reorientação das moléculas de água, além de mudanças nas posições finais dos íons. Para estruturas intercaladas com K , as ocupações iniciais dos sítios $32f'$

Figura 7.3: Células otimizadas do Branco da Prússia insolúvel.



Legenda: células otimizadas, com a nomenclatura dos sítios intercalados na estrutura inicial. Íons de K (a) inicialmente no sítio $32f'$ e (b) $32f'$. Células otimizadas com íons de Na (c) no sítio $32f'$ e (d) $32f$. Projeção do plano (001) da otimização de (e) K no sítio $32f'$, (f) K no sítio $24d$, (g) Na no sítio $24d$ e (h) Na no sítio $32f$. Fonte: a autora.

e $32f$ foram as configurações mais estáveis, relaxando em simetrias levemente romboédricas com volumes menores que os dos casos intercalados no $8c$ e $24d$, além de uma mudança na posição de alguns íons de K , que vão em direção ao sítio $8c$. A distorção romboédrica pode ser visualizada pela mudança nos ângulos axiais, em torno de 88° . A diferença de energia entre essas duas configurações romboédricas é praticamente desprezível, indicando que ambas as situações podem ocorrer. Surpreendentemente, as estruturas mais estáveis no caso da intercalação com íons de Na também são romboédricas, o que é diferente do observado para o Azul e Branco da Prússia solúveis,

Tabela 7.1: Parâmetros estruturais e energia relativa das formas insolúveis do Azul e Branco da Prússia.

Composto	Sítio Inicial	Fase final	Grupo Espacial	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$\alpha = \beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$E_r(eV)$
PB	–	Cúbica	$Pm\bar{3}$	10,097	a	a	1029,46	90,00	α	0
K-PW	8c	Cúbica	$P23$	10,199	a	a	1061,04	90,00	α	1,778
	24d	Monoclínica	$P2/m$	10,303	10,302	10,090	1070,26	90,00	87,81	3,986
	32f'	Romboédrica	R3	10,173	a	a	1050,84	88,01	α	0
	32f	Romboédrica	$R3$	10,186	a	a	1055,82	88,49	α	0,004
Na-PW	8c	Cúbica	$P23$	10,150	a	a	1045,68	90,00	α	4,963
	24d	Monoclínica	$P2/m$	10,189	10,172	10,128	1041,33	90,00	82,75	2,554
	32f'	Romboédrica	$R3$	10,168	a	a	1047,26	87,03	α	0,140
	32f	Romboédrica	R3	10,166	a	a	1039,07	94,78	α	0

onde a estrutura mais estável para o Na é sempre com a intercalação no sítio $24d$. Nesses casos, é possível notar nas figuras 7.3(c), (d) e (h) que alguns íons de Na vão em direção ao sítio $24d$, não permanecendo nos sítios $32f$ e $32f'$. A estrutura intercalada no sítio $32f$, que apresenta o menor volume da célula unitária, também apresenta a menor energia relativa. A diferença de energia em relação à outra célula romboédrica ($32f'$) é pequena, embora esta última apresente o maior volume entre as estruturas intercaladas com Na . Além disso, nota-se a presença de fases monoclinicas no PW insolúvel, o que não foi observado para a forma solúvel. Esse resultado está em concordância com dados experimentais, nos quais foi observada a fase monoclinica em um análogo hidratado do PW, o composto $Na_2Mn[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$, além do deslocamento da posição do Na dentro da estrutura cristalina [29].

7.1.1 Entalpia de formação, variação no volume e energia de distorção

A entalpia de formação das estruturas relaxadas, representada por ΔH_f^o , foi obtida para as estruturas insolúveis do PB e PW, com os resultados resumidos na tabela 7.2. Nesses casos, foram utilizadas as seguintes equações:

$$\Delta H_f^o = E(PB_i) - E(Fe^{3+}) - 0,75E(Fe^{2+}) - 0,75E(6CN) - 1,5E(H_2O) \quad (7.1)$$

$$\Delta H_f^o = E(PW_i) - E(A) - E(Fe^{2+}) - 0,75E(Fe^{2+}) - 0,75E(6CN) - 1,5E(H_2O), \quad (7.2)$$

onde x é o índice, A é o cátion intercalado e $E(PB_i)$ ou $E(PW_i)$ é a energia do composto por unidade de fórmula, obtida na otimização das células. Para o cálculo de $E(Fe^{2+})$ e $E(CN)$, foi utilizado o mesmo procedimento descrito na entalpia de formação dos compostos solúveis.

Todas as estruturas também exibem entalpias de formação notavelmente negativas. Entretanto, as fases insolúveis apresentam entalpias de formação maiores em relação às formas solúveis, o que indica uma estabilidade termodinâmica reduzida. Para o PW insolúvel, é observada a diminuição sistemática na entalpia com o aumento do raio iônico, exceto na intercalação de Na nos sítios $32f$ e $32f'$, que são os sítios intercalados mais estáveis. Além disso, a estrutura do PB é apenas ligeiramente mais estável do que três das estruturas do PW, apresentando valores menores de H_f^o em comparação à intercalação de K no sítio $24d$ e às intercalações de Na nos sítios $8c$ e $24d$. No geral, as configurações com menor valor de H_f^o são as estruturas romboédricas.

A variação no volume, representado por ΔV , representa a mudança relativa no volume da célula unitária quando comparada com a célula cúbica. Para o PW, as

Tabela 7.2: Variação no volume, energia de distorção e entalpia de formação para as formas insolúveis do Azul e Branco da Prússia.

Composto	Sítio	Grupo Esp.	$V(\text{Å}^3)$	$\Delta V(\%)$	$E(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	ΔH_f°
PB	–	$Pm\bar{3}$	1029,46	0	0	0	–1,317
K-PW	8c	$P23$	1061,04	0	1,778	0	–1,327
	24d	$P2/m$	1070,26	0,87	3,986	2,208	–1,293
	32f'	R3	1050,84	–0,96	0	–1,778	–1,355
	32f	R3	1055,82	–0,49	0,004	–1,774	–1,355
Na-PW	8c	$P23$	1045,68	0	4,963	0	–1,249
	24d	$P2/m$	1041,33	–0,42	2,554	–2,408	–1,286
	32f'	R3	1047,26	0,15	0,140	–4,823	–1,323
	32f	R3	1039,07	–0,63	0	–4,963	–1,325

variações no volume ΔV são bem pequenas em todos os casos, não ultrapassando 1%. A maior variação para a intercalação com K é no sítio $32f'$, que é a estrutura mais estável. Na intercalação com Na , a maior variação também é observada para a estrutura mais estável e romboédrica, sendo no sítio $32f$.

Além disso, a energia de distorção ΔE é definida como a diferença entre a energia total da estrutura relaxada e a energia da configuração cúbica ideal. É observada uma diminuição substancial na energia para todas as intercalações nos sítios $32f$ e $32f'$, indicando uma forte tendência para distorções romboédricas da rede, especialmente na intercalação com íons de Na .

Capítulo 8

Difração de raios-X

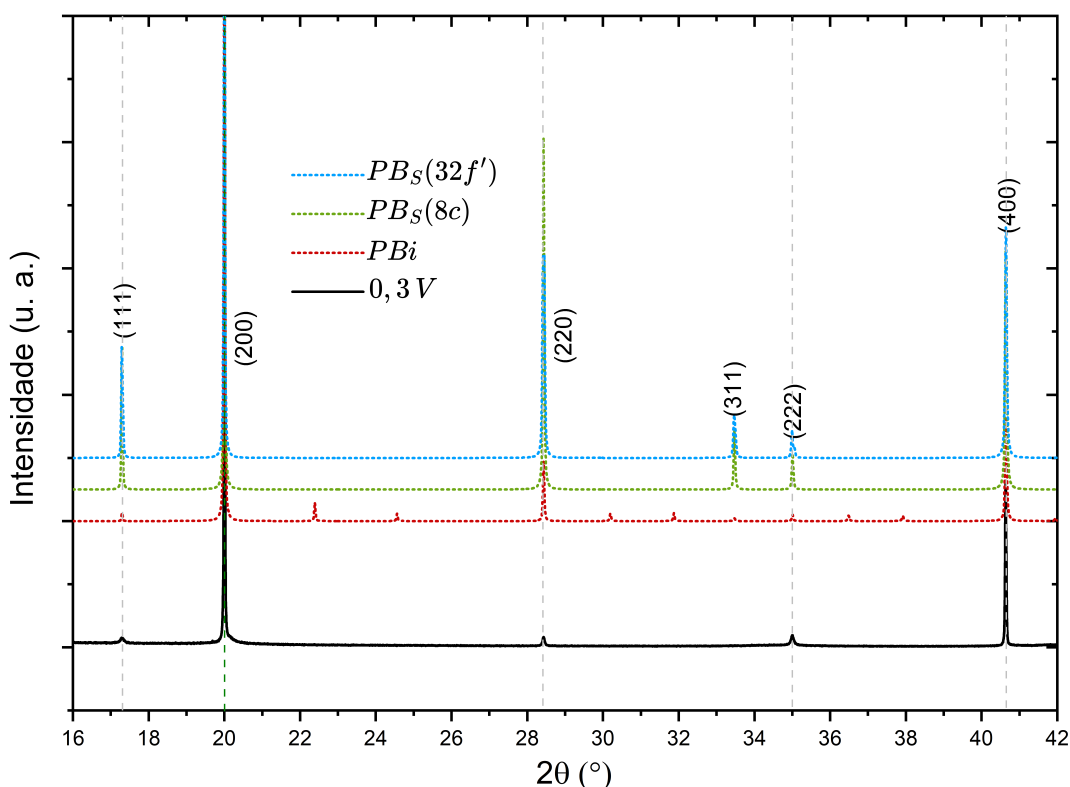
Neste capítulo, são apresentadas comparações entre os padrões de difração de raios-X (DRX) das estruturas calculadas e os padrões obtidos experimentalmente a partir das amostras eletrodepositadas, considerando as intercalações com íons de potássio no Azul e Branco da Prússia.

8.1 Azul da Prússia intercalado com K

A figura 8.1 apresenta o padrão de difração para a amostra de PB intercalada com potássio, eletrodepositada a $0,3 V$ (linha preta). No mesmo gráfico, há três padrões de DRX simulados sobrepostos, obtidos a partir das estruturas descritas nos dois capítulos anteriores. O padrão azul representa uma das estruturas relaxadas mais estáveis, sendo o PB solúvel intercalado com K , aqui referido como $PB_s(32f')$, onde os íons de K ocupam a posição $32f'$, muito próximo ao sítio $8c$, conforme detalhado na tabela 6.1. Descrito como $PB_s(8c)$, é apresentado em verde o padrão correspondente ao DRX simulado para o PB com os íons de K no sítio $8c$, que resulta em uma simetria cúbica $F43m$. O padrão vermelho representa o DRX da célula otimizada do PB insolúvel, PB_i , a qual é cúbica e não contém nenhum íon de K . Como cada uma das células relaxadas por DFT apresenta um volume distinto, a posição absoluta dos picos de difração difere entre elas. Para analisar as características estruturais associadas ao padrão dos picos, em vez das posições absolutas dos picos, todas as células relaxadas foram escalonadas isotropicamente para corresponder ao mesmo volume experimental, preservando suas simetrias cristalinas originais e configurações atômicas. Conforme ilustrado no gráfico da figura 8.1, o padrão experimental corresponde muito bem às estruturas solúveis romboédrica do $PB_s(32f')$ e cúbica do $PB_s(8c)$, com exceção do pico rotulado como (311). A ausência desse pico pode estar associada à textura cristalográfica da amostra de PB. Essas amostras foram previamente caracterizadas em relação às suas propriedades estruturais e morfológicas, conforme discutido no trabalho de Baggio et al. [16], onde

a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscope*) revelou a orientação preferencial dos grãos, corroborando a presença de textura na amostra e explicando a supressão da reflexão do pico (311).

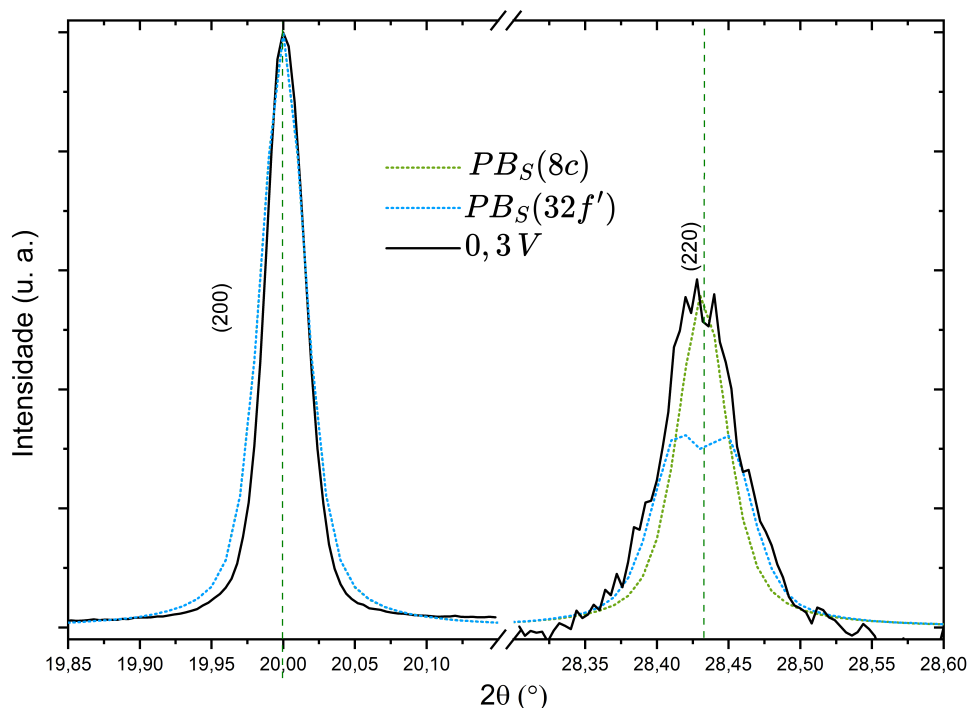
Figura 8.1: Padrão de DRX para as estruturas simuladas e amostras de PB intercalado com Potássio a 0,3 V vs. SCE.



Legenda: Padrão de DRX para o azul da prússia intercalado com K. No gráfico estão apresentados padrões para a versão solúvel e insolúvel. Fonte: a autora.

É importante notar que os padrões de DRX para o $PB_s(8c)$ e $PB_s(32f')$ são bem semelhantes, o que é esperado, visto que o $PB_s(32f')$ exibe uma ligeira distorção romboédrica da estrutura cúbica, conforme discutido nos capítulos anteriores e detalhado na tabela 6.1. A distinção entre esses dois padrões pode ser observada melhor na figura 8.2, onde é possível observar que o pico (220) se divide em dois picos devido à distorção $R3m$ da rede. A análise dos padrões da amostra revelou que a Largura à Meia Altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) para o pico correspondente ao plano (200) é de aproximadamente $0,031^\circ$, enquanto a FWHM para o pico (220) é de cerca de $0,070^\circ$. Esse alargamento do pico (220), que foi medido com precisão devido à alta resolução da fonte de luz, provavelmente está relacionado à divisão desse pico induzida pela distorção $R3m$. Esse comportamento do pico também parece ocorrer para o padrão simulado do $PB_s(32f')$, evidenciando a boa concordância entre os resultados simulados e experimentais.

Figura 8.2: Ampliação dos picos (200) e (220) para o PB intercalado com K .



Legenda: ampliação dos picos para o $PB_s(8c)$, $PB_s(32f')$ e para a amostra depositada em 0,3 V.
Fonte: a autora.

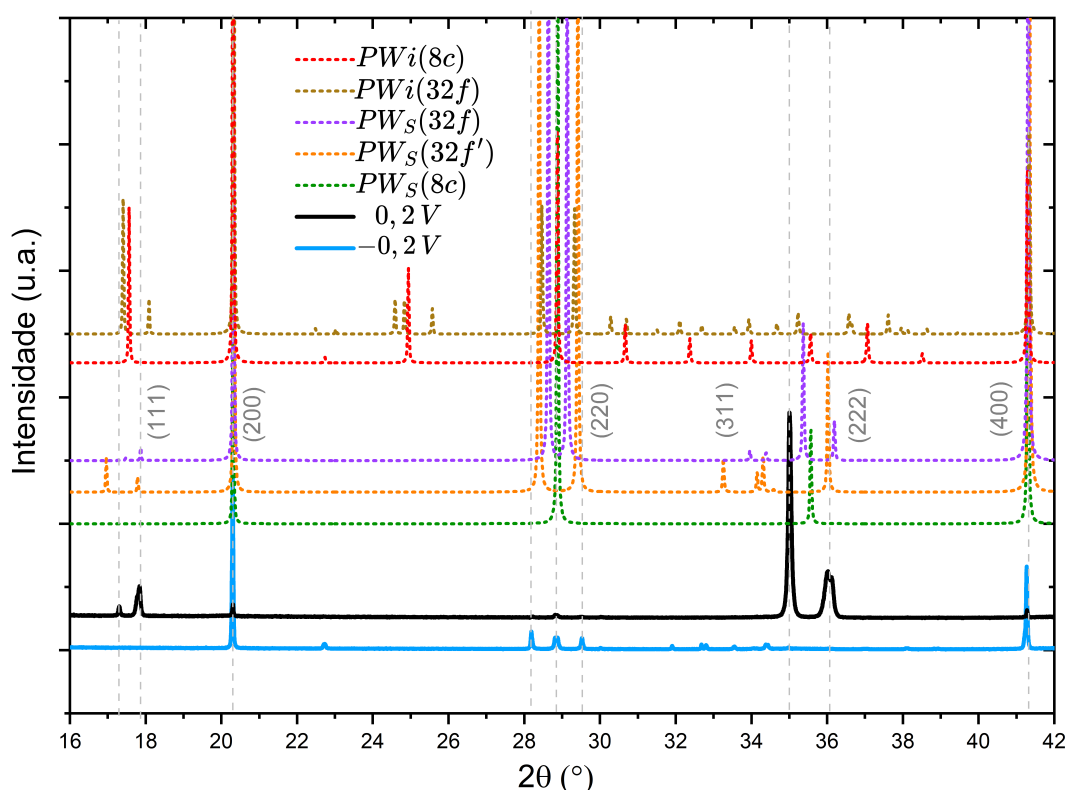
8.2 Branco da Prússia intercalado com K

O Branco da Prússia intercalado com potássio apresenta um comportamento significativamente mais complexo do que o Azul da Prússia. Neste caso, a figura 8.3 mostra as duas amostras depositadas a 0,2V (linha preta) e -0,2V (linha azul), além de cinco padrões simulados de DRX sobrepostos. O padrão verde representa a forma solúvel do PW cúbico, intercalado com íons de K que ocupam a posição $8c$, denominado $PW_s(8c)$. Em laranja, o padrão corresponde à difração de raios-X simulada para o PW solúvel com íons de K no sítio $32f'$, representado por $PW_s(32f')$, resultando em uma simetria romboédrica $R\bar{3}m$. O padrão roxo apresenta o DRX para a forma solúvel do PW intercalado com K no sítio $32f$, definido no gráfico como $PW_s(32f)$, o qual também é romboédrico. Além disso, os padrões vermelho e marrom representam as formas insolúveis do PW. O primeiro é o $PW_i(8c)$ cúbico, onde os íons de K ocupam a posição $8c$, e o último é o $PW_i(32f)$ romboédrico, com íons de K no sítio $32f$.

Conforme mostrado na figura 8.3, a amostra depositada a 0,2V exibe um padrão de difração consideravelmente diferente daquele da amostra depositada a -0,2V. O padrão de difração da amostra de 0,2V se assemelha bastante à estrutura cristalina simulada do PW solúvel intercalada com K , onde íons de potássio ocupam o sítio $32f$ - identificado como a configuração mais estável para o K-PW nos cálculos realizados.

Em contraste, a ausência do pico (111) na amostra depositada a $-0,2V$ pode sugerir a presença de uma fase cúbica. No entanto, a presença de textura cristalina nesta amostra também pode complicar essa análise. Assim, esses resultados indicam que a redução do potencial de eletrodeposição altera a estrutura cristalina do PW, passando de uma fase romboédrica, em um potencial de deposição $0,2V$, próximo ao potencial de redução, para uma fase cúbica em potenciais significativamente mais baixos.

Figura 8.3: Padrão de DRX para as estruturas simuladas e amostras de PB intercalado com Potássio a $0,2V$ e $-0,2$ vs. SCE.



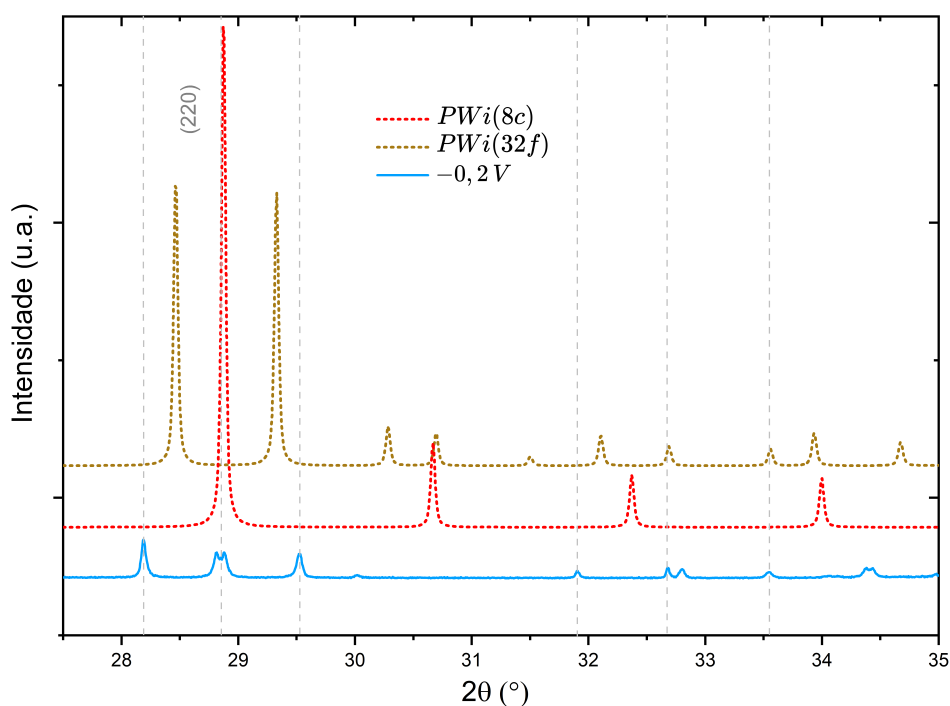
Legenda: Padrão de DRX para o Branco da prússia intercalado com K. No gráfico são apresentados padrões simulados para as formas solúvel e insolúvel. Fonte: a autora.

Além disso, observa-se o surgimento de diversos picos de difração de baixa intensidade nas regiões de $28,2^\circ$, $29,5^\circ$ e no intervalo entre 30° e 35° para a amostra depositada a $-0,2V$, conforme mostrado na figura 8.4. Esses novos picos apresentam forte semelhança com o padrão calculado para a fase insolúvel do Branco da Prússia (PW), em especial com a estrutura intercalada no sítio $32f$ — $PW_i(32f)$. Essa correspondência sugere que, em um potencial de deposição de $-0,2V$, uma parte significativa da amostra pode cristalizar na forma insolúvel do composto, conforme indicado pelos padrões em marrom e vermelho na Figura 8.4.

De maneira geral, essa análise indica que potenciais mais negativos de deposição não afetam apenas a estrutura cristalina da fase formada, mas também a estequiometria.

A ocorrência de picos adicionais e a boa correspondência com a estrutura simulada do PW_i apontam um maior número de defeitos cristalinos — como vacâncias de complexos $[Fe(CN)_6]^{4-}$ —, bem como para uma possível competição entre as moléculas de água e os íons de potássio (K^+) pelos sítios na rede cristalina. Essas alterações estruturais impactam diretamente as propriedades funcionais do material, como a estabilidade da estrutura, capacidade de carga, ciclo de vida e condutividade iônica, conforme discutido em [104–108].

Figura 8.4: Ampliação dos picos na faixa de 28° a 35° para o PW intercalado com K.



Legenda: ampliação dos picos para o $PW_i(8c)$, $PW_i(32f)$ e para amostra depositada em $-0,2 V$ vs. SCE.
Fonte: a autora.

Capítulo 9

Considerações finais e Conclusão

Na primeira etapa deste trabalho, foram realizados cálculos de primeiros princípios com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar a estrutura e as propriedades eletrônicas e vibracionais do Azul da Prússia (PB). Em seguida, foi analisada a intercalação de íons na estrutura do PB e Branco da Prússia (PW), em suas formas solúveis e insolúveis, com o objetivo de compreender as distorções estruturais e possíveis transições de fase induzidas pela inserção de diferentes cátions.

A análise da correção de Hubbard U evidenciou a importância do parâmetro U na descrição precisa das propriedades de materiais contendo metais de transição. Para o $KFe [Fe(CN)_6]$ com íons de K no sítio $8c$, foi observado um *crossover* de *spin* induzido pela pressão, de um estado *low-spin* para *high-spin*, com um aumento significativo do momento magnético dos átomos de Fe coordenados ao nitrogênio, o que já foi observado anteriormente para análogos do PB.

A investigação das propriedades vibracionais por meio da Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT) mostrou que os modos normais de vibração mais intensos estão associados ao estiramento da ligação CN. A comparação dos modos vibracionais ativos em Raman com dados experimentais demonstrou divergências, especialmente nos modos de alta frequência do PB, indicando a necessidade do uso de supercélulas nos cálculos de fônons para representar adequadamente os efeitos estruturais e vibracionais.

Em relação à intercalação de íons, os resultados obtidos indicam que as estruturas cristalinas do PB e do PW são fortemente influenciadas pelo sítio intersticial específico ocupado, e pela quantidade de íons na estrutura. Para intercalações no sítio $8c$, a configuração mais estável corresponde a uma fase cúbica, tanto nas formas solúveis quanto insolúveis do PB e do PW, independentemente do cátion inserido. Um padrão semelhante é observado para os sítios $32f$ e $32f'$, nos quais a estrutura converge em uma simetria romboédrica. Em contraste, para a intercalação no sítio $24d$ nas formas solúveis, a fase resultante parece depender do composto: no PB, a estrutura evolui para uma fase ortorrômbica, enquanto no PW ela permanece tetragonal, independentemente

do tipo de íon intercalado. Além disso, as estruturas insolúveis apresentaram mais distorções do que as formas solúveis, decorrentes da presença de moléculas de água na estrutura, as quais parecem deslocar e competir com os cátions pela ocupação dos sítios intersticiais. De modo geral, esses resultados demonstram uma investigação profunda dos efeitos da intercalação na estrutura cristalina do PB e PW.

Além disso, a análise de DRX das estruturas calculadas e amostras eletrodepostadas indica que o PB solúvel pode ser obtido quando o potencial de deposição é definido logo acima da reação de redução do Fe, enquanto a forma solúvel do PW pode ser produzida quando o potencial é definido abaixo dele. Em comparação, o emprego de um potencial substancialmente menor pode resultar no PW insolúvel, que apresenta uma estrutura mais distorcida e menos densa. Essas descobertas ajudam a entender a presença de transição de fase cristalina no processo de carga/descarga e enfatizam a possibilidade de adaptar as propriedades estruturais do PB e PW pelo parâmetro de deposição, o que pode ser de fundamental relevância para futuras aplicações otimizadas dos PBAs. Assim, espera-se que os resultados obtidos neste trabalho contribuam para o avanço da aplicação desses materiais como dispositivos mais sustentáveis de armazenamento de energia.

Referências

- [1] Baoqi Wang, Yu Han, Xiao Wang, Naoufal Bahlawane, Hongge Pan, Mi Yan, and Yinzhu Jiang. Prussian blue analogs for rechargeable batteries. *Iscience*, 3:110–133, 2018.
- [2] Michael M Thackeray, Christopher Wolverton, and Eric D Isaacs. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(7):7854–7863, 2012.
- [3] Jiangfeng Qian, Chen Wu, Yuliang Cao, Zifeng Ma, Yunhui Huang, Xinping Ai, and Hanxi Yang. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 8(17):1702619, 2018.
- [4] Ali Eftekhari, Zelang Jian, and Xiulei Ji. Potassium secondary batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 9(5):4404–4419, 2017.
- [5] Michel Verdaguer, Raquel Garde, Natividad Galvez, and Cédric Desplanches. Electrons at work in prussian blue analogues. *The Electrochemical Society Interface*, 11(3):28, 2002.
- [6] Michel Verdaguer and Gregory S Girolami. Magnetic prussian blue analogs. *Magnetism: molecules to materials V*, pages 283–346, 2004.
- [7] Steven S Kaye and Jeffrey R Long. The role of vacancies in the hydrogen storage properties of prussian blue analogues. *Catalysis today*, 120(3-4):311–316, 2007.
- [8] Arkady A Karyakin. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 13(10):813–819, 2001.
- [9] F Ricci and G Palleschi. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of prussian blue modified electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(3):389–407, 2005.
- [10] Zhiguo Qin, Yan Li, and Ning Gu. Progress in applications of prussian blue nanoparticles in biomedicine. *Advanced healthcare materials*, 7(20):1800347, 2018.

- [11] Yuxia Xu, Shasha Zheng, Hanfei Tang, Xiaotian Guo, Huaiguo Xue, and Huan Pang. Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials*, 9:11–30, 2017.
- [12] Wei-Jie Li, Chao Han, Gang Cheng, Shu-Lei Chou, Hua-Kun Liu, and Shi-Xue Dou. Chemical properties, structural properties, and energy storage applications of prussian blue analogues. *Small*, 15(32):1900470, 2019.
- [13] Dezhi Yang, Jing Xu, Xiao-Zhen Liao, Hong Wang, Yu-Shi He, and Zi-Feng Ma. Prussian blue/RGO with less coordinated water as superior cathode material for sodium-ion batteries. *Chemical Communications*, 59(2):211–214, 2023.
- [14] Dezhi Yang, Jing Xu, Xiao-Zhen Liao, Yu-Shi He, Haimei Liu, and Zi-Feng Ma. Structure optimization of prussian blue analogue cathode materials for advanced sodium ion batteries. *Chemical Communications*, 50(87):13377–13380, 2014.
- [15] Chen Ling, Jiajun Chen, and Fuminori Mizuno. First-principles study of alkali and alkaline earth ion intercalation in iron hexacyanoferrate: the important role of ionic radius. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(41):21158–21165, 2013.
- [16] Bruna F Baggio, Cristiano Vicente, Silvia Pelegrini, Cristiani Campos Plá Cid, Iuri Stefani Brandt, Milton André Tumelero, and André A Pasa. Morphology and structure of electrodeposited prussian blue and prussian white thin films. *Materials*, 12(7):1103, 2019.
- [17] Franziska Simone Hegner, Jose Ramon Galan-Mascaros, and Nuria Lopez. A database of the structural and electronic properties of prussian blue, prussian white, and berlin green compounds through density functional theory. *Inorganic chemistry*, 55(24):12851–12862, 2016.
- [18] F Herren, P Fischer, A Ludi, and W Hälgl. Neutron diffraction study of prussian blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. location of water molecules and long-range magnetic order. *Inorganic Chemistry*, 19(4):956–959, 1980.
- [19] Atsuko Ito, M Suenaga, and K Ono. Mössbauer study of soluble prussian blue, insoluble prussian blue, and turnbull’s blue. *The Journal of Chemical Physics*, 48(8):3597–3599, 1968.
- [20] JF Keggin and FD Miles. Structures and formulae of the prussian blues and related compounds. *Nature*, 137(3466):577–578, 1936.
- [21] HJ Buser, D Schwarzenbach, W Petter, and AJIC Ludi. The crystal structure of prussian blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic chemistry*, 16(11):2704–2710, 1977.

- [22] Guangyu Du and Huan Pang. Recent advancements in prussian blue analogues: Preparation and application in batteries. *Energy Storage Materials*, 36:387–408, 2021.
- [23] Jian Peng, Wang Zhang, Qiannan Liu, Jiazhao Wang, Shulei Chou, Huakun Liu, and Shixue Dou. Prussian blue analogues for sodium-ion batteries: past, present, and future. *Advanced Materials*, 34(15):2108384, 2022.
- [24] Wenli Shu, Chunhua Han, and Xuanpeng Wang. Prussian blue analogues cathodes for nonaqueous potassium-ion batteries: past, present, and future. *Advanced Functional Materials*, 34(1):2309636, 2024.
- [25] M Hu and JS Jiang. Facile synthesis of air-stable prussian white microcubes via a hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 46(5):702–707, 2011.
- [26] Ali Eftekhari. Potassium secondary cell based on prussian blue cathode. *Journal of Power Sources*, 126(1-2):221–228, 2004.
- [27] Min Luo, Yuanyun Dou, Hui Kang, Yonghua Ma, Xiaoyi Ding, Bin Liang, Baojun Ma, and Li Li. A novel interlocked prussian blue/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(6):1621–1631, 2015.
- [28] Kingo Itaya, Isamu Uchida, and Vernon D Neff. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. *Accounts of Chemical Research*, 19(6):162–168, 1986.
- [29] Jie Song, Long Wang, Yuhao Lu, Jue Liu, Bingkun Guo, Penghao Xiao, Jong-Jan Lee, Xiao-Qing Yang, Graeme Henkelman, and John B Goodenough. Removal of interstitial H₂O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery. *Journal of the American Chemical Society*, 137(7):2658–2664, 2015.
- [30] Xingyu Guo, Zhenbin Wang, Zhi Deng, Xiangguo Li, Bo Wang, Xi Chen, and Shyue Ping Ong. Water contributes to higher energy density and cycling stability of prussian blue analogue cathodes for aqueous sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 31(15):5933–5942, 2019.
- [31] Alexander Kraft. Some considerations on the structure, composition, and properties of prussian blue: A contribution to the current discussion. *Ionics*, 27(6):2289–2305, 2021.
- [32] Wanlin Wang, Yong Gang, Zhe Hu, Zichao Yan, Weijie Li, Yongcheng Li, Qin-Fen Gu, Zhixing Wang, Shu-Lei Chou, Hua-Kun Liu, et al. Reversible structural

- evolution of sodium-rich rhombohedral prussian blue for sodium-ion batteries. *Nature communications*, 11(1):980, 2020.
- [33] Liwei Jiang, Yaxiang Lu, Chenglong Zhao, Lili Liu, Jienan Zhang, Qiangqiang Zhang, Xing Shen, Junmei Zhao, Xiqian Yu, Hong Li, et al. Building aqueous K-ion batteries for energy storage. *Nature Energy*, 4(6):495–503, 2019.
- [34] Chenglin Zhang, Yang Xu, Min Zhou, Liying Liang, Huishuang Dong, Minghong Wu, Yi Yang, and Yong Lei. Potassium prussian blue nanoparticles: a low-cost cathode material for potassium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 27(4):1604307, 2017.
- [35] Ya You, Xiqian Yu, Yaxia Yin, Kyung-Wan Nam, and Yu-Guo Guo. Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries. *Nano Research*, 8:117–128, 2015.
- [36] Zhuan Ji, Bo Han, Haitao Liang, Chenggang Zhou, Qiang Gao, Kaisheng Xia, and Jinping Wu. On the mechanism of the improved operation voltage of rhombohedral nickel hexacyanoferrate as cathodes for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(49):33619–33625, 2016.
- [37] Lian Shen, Zhaoxiang Wang, and Liquan Chen. Prussian blues as a cathode material for lithium ion batteries. *Chemistry—A European Journal*, 20(39):12559–12562, 2014.
- [38] William R Brant, Ronnie Mogensen, Simon Colbin, Dickson O Ojwang, Siegbert Schmid, Lennart Haggstrom, Tore Ericsson, Aleksander Jaworski, Andrew J Pell, and Reza Younesi. Selective control of composition in prussian white for enhanced material properties. *Chemistry of materials*, 31(18):7203–7211, 2019.
- [39] Wenhao Ren, Zixuan Zhu, Mingsheng Qin, Sheng Chen, Xuhui Yao, Qi Li, Xiaoming Xu, Qiulong Wei, Liqiang Mai, and Chuan Zhao. Prussian white hierarchical nanotubes with surface-controlled charge storage for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 29(15):1806405, 2019.
- [40] Long Wang, Jie Song, Ruimin Qiao, L Andrew Wray, Muhammed A Hossain, Yi-De Chuang, Wanli Yang, Yuhao Lu, David Evans, Jong-Jan Lee, et al. Rhombohedral prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 137(7):2548–2554, 2015.
- [41] Hyun-Wook Lee, Richard Y Wang, Mauro Pasta, Seok Woo Lee, Nian Liu, and Yi Cui. Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries. *Nature communications*, 5(1):5280, 2014.

- [42] Crystal Field Theory. Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Theory). Acessado em: 15 nov 2023.
- [43] Teoria do campo cristalino. Disponível em: <https://www.jove.com/science-education/11461/crystal-field-theory-octahedral-complexes?language=Portuguese>. Acessado em: 18 nov 2023.
- [44] Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, Masayoshi Utsunomiya, Mikihiisa Mizuno, Masahiko Abe, and Kazuhito Hashimoto. Observation of spin transition in an octahedrally coordinated manganese(II) compound. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(10):2423–2425, 2002.
- [45] Y Moritomo, M Hanawa, Y Ohishi, K Kato, M Takata, A Kuriki, E Nishibori, M Sakata, S Ohkoshi, H Tokoro, et al. Pressure-and photoinduced transformation into a metastable phase in $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. *Physical Review B*, 68(14):144106, 2003.
- [46] Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi, and Kazuhito Hashimoto. One-shot-laser-pulse-induced demagnetization in rubidium manganese hexacyanoferrate. *Applied physics letters*, 82(8):1245–1247, 2003.
- [47] Z Wu, JF Justo, CRS Da Silva, S De Gironcoli, Renata M Wentzcovitch, et al. Anomalous thermodynamic properties in ferropericlase throughout its spin crossover. *Physical Review B*, 80(1):014409, 2009.
- [48] Han Hsu, Peter Blaha, Matteo Cococcioni, and Renata M Wentzcovitch. Spin-state crossover and hyperfine interactions of ferric iron in MgSiO_3 perovskite. *Physical Review Letters*, 106(11):118501, 2011.
- [49] K Kato, Y Moritomo, M Takata, M Sakata, M Umekawa, N Hamada, S-I Ohkoshi, H Tokoro, and K Hashimoto. Direct observation of charge transfer in double-perovskite-like $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. *Physical review letters*, 91(25):255502, 2003.
- [50] Dionisis Papanikolaou, Serena Margadonna, Wataru Kosaka, Shin-ichi Ohkoshi, Michela Brunelli, and Kosmas Prassides. X-ray illumination induced Fe(II) spin crossover in the prussian blue analogue cesium iron hexacyanochromate. *Journal of the American Chemical Society*, 128(25):8358–8363, 2006.
- [51] Jacek C Wojdeł, Iberio de PR Moreira, and Francesc Illas. Periodic density functional theory study of spin crossover in the cesium iron hexacyanochromate prussian blue analog. *The Journal of Chemical Physics*, 130(1), 2009.

- [52] Mukul Kabir and Krystyn J Van Vliet. Reversible mechanism for spin crossover in transition-metal cyanides. *Physical Review B*, 85(5):054431, 2012.
- [53] Milton Andre Tumelero. *Bi₂Se₃: eletrodeposição de filmes finos e cálculos Ab initio de defeitos pontuais*. Tese (Doutorado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- [54] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2017.
- [55] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [56] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [57] Robert G Parr and Yang Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 01 1995.
- [58] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [59] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [60] David S Sholl and Janice A Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2022.
- [61] Eiji Nakamachi, Hwisim Hwang, Yasutomo Uetsuji, and Hiroyuki Kuramae. Three-scale process-crystallographic analysis of a new biocompatible piezoelectric material MgSiO₃ generation. In *2010 2nd International Conference on Computer Technology and Development*, pages 206–210. IEEE, 2010.
- [62] Philipp Haas, Fabien Tran, and Peter Blaha. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, 79(8):085104, 2009.
- [63] Lianhua He, Fang Liu, Geoffroy Hautier, Micael JT Oliveira, Miguel AL Marques, Fernando D Vila, JJ Rehr, G-M Rignanese, and Aihui Zhou. Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. *Physical Review B*, 89(6):064305, 2014.
- [64] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [65] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24):17953, 1994.

- [66] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [67] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11):6671, 1992.
- [68] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16):11169, 1996.
- [69] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188, 1976.
- [70] I Štich, Roberto Car, M Parrinello, and S Baroni. Conjugate gradient minimization of the energy functional: A new method for electronic structure calculation. *Physical Review B*, 39(8):4997, 1989.
- [71] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, 57:1505–1509, Jan 1998.
- [72] Stefan Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.
- [73] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [74] Vei Wang, Nan Xu, Jin-Cheng Liu, Gang Tang, and Wen-Tong Geng. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, 267:108033, 2021.
- [75] Alex M Ganose, Adam J Jackson, and David O Scanlon. sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic *ab initio* calculations. *Journal of Open Source Software*, 3(28):717, 2018.
- [76] Uthpala Herath, Pedram Tavadze, Xu He, Eric Bousquet, Sobhit Singh, Francisco Muñoz, and Aldo H. Romero. PyProcar: A Python library for electronic structure pre/post-processing. *Computer Physics Communications*, 251:107080, 2020.
- [77] Harold T. Stokes, Dorian M. Hatch, and B. J. Campbell. FINDSYM, isotropy software suite.

- [78] Harold T. Stokes and Dorian M. Hatch. *FINDSYM*: program for identifying the space-group symmetry of a crystal. *Journal of Applied Crystallography*, 38(1):237–238, Feb 2005.
- [79] Charles Kittel and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [80] Fumiuyuki Shiba. Preparation of monodisperse prussian blue nanoparticles via reduction process with citric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1-3):178–182, 2010.
- [81] Fujio Izumi and Koichi Momma. Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Solid State Phenomena*, 130:15–20, 2007.
- [82] Kōsaku Yamada. *Electron correlation in metals*. Cambridge University Press, 2010.
- [83] F Aryasetiawan, Krister Karlsson, O Jepsen, and U Schönberger. Calculations of Hubbard U from first-principles. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 74(12):125106, 2006.
- [84] FN Sazman, NHM Zaki, FW Badrudin, MH Samat, NA Malik, NANM Nor, OH Hassan, MZA Yahya, and MFM Taib. First-principles approach to the structural, electronic and intercalation voltage of prussian blue ($K_xFe[Fe(CN)_6]$)($x = 1, 2$) as potential cathode material for potassium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 27(5):1095–1106, 2023.
- [85] Jacek C Wojdeł, Ibério de PR Moreira, Stefan T Bromley, and Francesc Illas. On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic density functional calculations: The case of prussian blue. *The Journal of chemical physics*, 128(4), 2008.
- [86] Jacek C Wojdeł. First principles calculations on the influence of water-filled cavities on the electronic structure of prussian blue. *Journal of molecular modeling*, 15(6):567–572, 2009.
- [87] Melvin B Robin. The color and electronic configurations of prussian blue. *Inorganic Chemistry*, 1(2):337–342, 1962.
- [88] Jacek C Wojdeł and Stefan T Bromley. Band gap variation in prussian blue via cation-induced structural distortion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(48):24294–24298, 2006.
- [89] David Davidson and Lars A Welo. The nature of prussian blue. *The Journal of Physical Chemistry*, 32(8):1191–1196, 2002.

- [90] Bernhard Schrader. *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [91] Stefano Baroni, Stefano De Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, 73(2):515, 2001.
- [92] Paolo Giannozzi and Stefano Baroni. Density-functional perturbation theory. In *Handbook of Materials Modeling: Methods*, pages 195–214. Springer, 2005.
- [93] Derek S Middlemiss, Damiano Portinari, Clare P Grey, Carole A Morrison, and Chick C Wilson. Spin crossover in the $CsFe^{(II)}[Cr^{III}(CN)_6]$ prussian blue analog: Phonons and thermodynamics from hybrid functionals. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 81(18):184410, 2010.
- [94] Qilong Gao, Naike Shi, Qiang Sun, Andrea Sanson, Ruggero Milazzo, Alberto Carnera, He Zhu, Saul H Lapidus, Yang Ren, Qingzhen Huang, et al. Low-frequency phonon driven negative thermal expansion in cubic $GaFe(CN)_6$ prussian blue analogues. *Inorganic Chemistry*, 57(17):10918–10924, 2018.
- [95] Yaning Sun and Lei Wang. The negative thermal expansion behavior in prussian blue analogue $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$: A first-principles study. *Physics Letters A*, 453:128493, 2022.
- [96] Giulia Moretti and Claire Gervais. Raman spectroscopy of the photosensitive pigment prussian blue. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(7):1198–1204, 2018.
- [97] Sidney FA Kettle, Eliano Diana, Edoardo MC Marchese, Enrico Boccaleri, and Pier Luigi Stanghellini. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: the $\nu(CN)$ infrared and raman spectroscopy of prussian blue and its analogues. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(11):2006–2014, 2011.
- [98] Cristiano Vicente. *Morfologia e estrutura de fases eletrodepositadas do azul da prússia*. Tese, Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.
- [99] E Reguera, JF Bertran, C Diaz, J Blanco, and S Rondón. Mössbauer and infrared spectroscopic studies of novel mixed valence states in cobaltous ferrocyanides and ferricyanides. *Hyperfine Interactions*, 53(1):391–395, 1990.
- [100] A. Fonari and S. Stauffer. `vasp_raman.py`. <https://github.com/raman-sc/VASP/>, 2013.

- [101] Alexandro Amorim Linhares. *Difusividade de K^+ em Azul da Prússia Eletrodepositado*. Tese(Doutorado), manuscrito em preparação, Programa de Pós- Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2025.
- [102] John Cattermull, Nikolaj Roth, Simon J Cassidy, Mauro Pasta, and Andrew L Goodwin. K-ion slides in prussian blue analogues. *Journal of the American Chemical Society*, 145(44):24249–24259, 2023.
- [103] Susan J Mole, Xuefeng Zhou, and Ruifeng Liu. Density functional theory (dft) study of enthalpy of formation. 1. consistency of dft energies and atom equivalents for converting dft energies into enthalpies of formation. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(35):14665–14671, 1996.
- [104] VK Sharma, S Mitra, N Thakur, SM Yusuf, Fanni Juranyi, and R Mukhopadhyay. Dynamics of water in prussian blue analogues: Neutron scattering study. *Journal of applied physics*, 116(3), 2014.
- [105] Bingxing Xie, Pengjian Zuo, Liguang Wang, Jiajun Wang, Hua Huo, Mengxue He, Jie Shu, Haifeng Li, Shuaifeng Lou, and Geping Yin. Achieving long-life prussian blue analogue cathode for Na-ion batteries via triple-cation lattice substitution and coordinated water capture. *Nano Energy*, 61:201–210, 2019.
- [106] Wanlin Wang, Yong Gang, Jian Peng, Zhe Hu, Zichao Yan, Weihong Lai, Yanfang Zhu, Dominique Appadoo, Mao Ye, Yuliang Cao, et al. Effect of eliminating water in prussian blue cathode for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 32(25):2111727, 2022.
- [107] Krishnakanth Sada, Samuel M Greene, Steven Kmiec, Donald J Siegel, and Arumugam Manthiram. Unveiling the influence of water molecules on the structural dynamics of prussian blue analogues. *Small*, 20(50):2406853, 2024.
- [108] Lina Ge, Yijun Song, Pengchao Niu, Bingyu Li, Li Zhou, Wenting Feng, Chunxiang Ma, Xuejin Li, Debin Kong, Zifeng Yan, et al. Elaborating the crystal water of prussian blue for outstanding performance of sodium ion batteries. *ACS nano*, 18(4):3542–3552, 2024.