



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

Alexandro Amorim Linhares

Difusividade de K^+ em Azul da Prússia Eletrodepositado

Florianópolis

2025

Alexandro Amorim Linhares

Difusividade de K^+ em Azul da Prússia Eletrodepositado

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Cristiani Campos Plá Cid

Florianópolis

2025

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

Linhares, Alexandro Amorim
Difusividade de K^+ em Azul da Prússia eletrodepositado
/ Alexandro Amorim Linhares ; orientador, André Avelino
Pasa, coorientador, Cristiani Campos Plá Cid, 2025.
108 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. Difusividade iônica. 4.
Intercalação. 5. Coeficiente de difusão. I. Pasa, André
Avelino. II. Plá Cid, Cristiani Campos. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Física. IV. Título.

Nome completo do(a) autor(a)

Alexandro Amorim Linhares

Título: Difusividade de K^+ em Azul da Prússia Eletrodepositado

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 18 de agosto de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Fabio David Alves Aarão Reis, Dr.

Instituição Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense

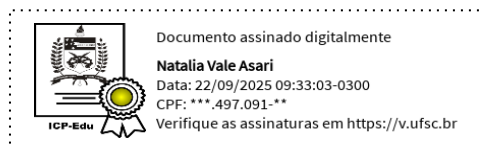
Prof. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, Dr.

Instituição Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

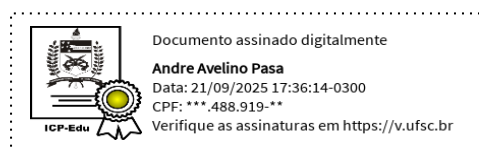
Prof. Milton André Tumelero, Dr.

Instituição Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Dr. André Avelino Pasa

Orientador

Florianópolis, 2025

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. André Avelino Pasa, pela incrível oportunidade de participar do grupo de pesquisa no LFFS. Sou muito grato por todos os ensinamentos, dedicação e paciência. E sou extremamente grato pelas dicas de carreira e ensinamentos, tudo isso com carisma e paciência excepcionais.

À Dra. Cristiani Campos Plá Cid, pelas discussões e ajuda com as medidas de MEV e EDS.

Às Prof. Dra. Deise Schafer, pelo apoio e discussões no laboratório.

Ao Dr. Cristiano Vicente e ao Prof. Dr. Milton Tumelero excelentes contribuições sugeridas durante o exame de doutorado.

Grande gratidão ao colega e amigo Dr. José Romão Franca por todo companheirismo, discussões, medidas de Raman e DRX com excelência.

Ao grande químico Me. Renê de Amorim pelas discussões e aprimoramento no software Nova do Autolab e em eletroquímica.

Ao Dr. Andres David Pardo Perdomo por todo apoio e amizade que desde o INL manda café.

À Prof.^a Dra. Cristiane Luisa Jost com o apoio do seu Laboratório Ampere e as barrinhas de grafite de que sou muito grato.

A Maria Vitória Cavalheiro Issler pelas imagens da estrutura cristalina do Azul da Prússia.

Ao Wargner Moreno pelas discussões de estequiometria e eletroquímica.

Aos membros do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies e do Bloco da Colina em geral, pela convivência.

À minha amada Ma. Leticia Bertuzzi pela companhia e incentivo em todos os momentos.

Aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio constante ao longo de toda a minha trajetória.

Aos laboratórios: Laboratório Central de Microscopia Eletrônica - LCME - UFSC e pelas imagens de MEV/EDS.

À Prof.^a Tatiana e à técnica Patrícia pelas medidas no MEV e ao Bruno pelas medidas de interferometria e a todos do LABMAT pelo apoio e acolhimento.

Ao Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold pelo apoio e disponibilizando sua infraestrutura e parcerias nas plantas da UFSC.

Ao Prof. Dr. Leonardo Negri Furini por disponibilizar o equipamento de Raman e à Helen Merisio por ajudar nas medidas de Raman.

À chefe de expediente da PPGFSC, Jéssica Sabrina Correa pela grande gestão e compreensão.

Ao Antonio Marcos Machado pelos grandes conselhos e ajuda na transição de metrado para doutorado na PPGFSC.

Ao Programa de Pós-graduação em Física, pelo auxílio administrativo.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro

One more light. (Linkin Park, 2017)

RESUMO

Neste trabalho viabilizou-se a eletrodeposição controlada de filmes finos de Azul da Prússia (PB) e Branco da Prússia (PW) em substratos de grafite polido em paralelo com a caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica. Tendo como intuito compreender a cinética de intercalação dos íons de potássio e determinar o coeficiente de difusão aparente. Filmes com carga de deposição de 30mC, espessuras de 950 e 1900 nm, apresentaram morfologia uniforme e compacta, por microscopia eletrônica de varredura, e as fases PW e PB, respectivamente, conforme determinado por espectroscopia Raman e difração de raios X. Além disso, as voltametrias cíclicas e ciclos de carga e descarga demonstraram a reversibilidade redox. A análise dos transientes pela técnica titulação intermitente potencioestática (PITT) permitiu estimar o coeficiente de difusão aparente da ordem de 10^{-15} a 10^{-12} cm²/s, com aumento significativo ocorrendo nos potenciais de oxirredução e a simultaneidade entre o fluxo de íons e o transporte de elétrons por *hopping*. A determinação do comprimento de difusão é mostrada de forma inédita juntamente com um modelo de condução para o eletrodo de PB em eletrólito rico em potássio em meio aquoso. Este trabalho demonstrou a relevância da estratégia utilizada para descrever a difusividade dos íons em filmes finos de azul da Prússia e análogos. A abordagem adotada permitiu extrair parâmetros cinéticos consistentes e ampliar a compreensão dos processos de intercalação. Os resultados obtidos conectam a teoria da difusão às observações experimentais, validando o modelo em sistemas reais. Essa contribuição abre caminho para otimizações em dispositivos de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Azul da Prússia, Difusividade iônica, intercalação, coeficiente de difusão

ABSTRACT

This work enabled the controlled electrodeposition of Prussian Blue (PB) and Prussian White (PW) thin films on polished graphite substrates, in parallel with morphological, structural, and electrochemical characterization. The aim was to understand the intercalation kinetics of potassium ions and determine the apparent diffusion coefficient. Films with a deposition charge of 30 mC and thicknesses of 950 and 1900 nm exhibited uniform and compact morphology by scanning electron microscopy, and the PW and PB phases, respectively, were determined by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Furthermore, cyclic voltammetry and charge-discharge cycles demonstrated redox reversibility. Transient analysis using the potentiostatic intermittent titration (PITT) technique allowed estimating the apparent diffusion coefficient to be on the order of 10^{-15} to 10^{-12} cm²/s, with a significant increase in oxidation-reduction potentials and the simultaneous occurrence of ion flow and electron hopping transport. The determination of the diffusion length is demonstrated for the first time, along with a conduction model for the PB electrode in a potassium-rich electrolyte in aqueous medium. This work demonstrated the relevance of the strategy used to describe ion diffusivity in thin films of Prussian blue and similar materials. The adopted approach allowed the extraction of consistent kinetic parameters and expanded the understanding of intercalation processes. The results obtained connect diffusion theory to experimental observations, validating the model in real systems. This contribution paves the way for optimizations in energy storage devices.

Keywords: Prussian blue, ionic diffusivity, intercalation, diffusion coefficient

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Em a) PB insolúvel com uma vacância central de $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$, em b) PB solúvel com 4 íons de potássio e em c) os sítios intersticiais mais simétricos 8c, 24d, 32f e 32f', na nomenclatura de Wyckoff, preferencialmente ocupados pelos metais alcalinos. Adaptado de [40].	21
Figura 2 Fração relativa entre as concentrações de K e Fe normalizadas em 100 % no eixo direito e no eixo esquerdo a fração PB ou de PW insolúvel em função do potencial de deposição. Fonte: adaptado de [25].	22
Figura 3 - Varredura de potencial cíclica para um eletrodo de PB com area de $0,2 \text{ cm}^2$, realizada a $1,0 \text{ mV/s}$ em solução aquosa de 1 M KCl contendo íons potássio. Fonte: O Autor	24
Figura 4 Espessura dos filmes e densidade de corrente de em função do potencial para filmes crescido potenciostaticamente em substratos de Au. Adaptado da referência [25]	26
Figura 5 - Em a) é ilustrada uma bateria com cátodo de PB, sendo indicada a direção do fluxo de carga nos processos de carregamento e descarregamento. Em b) são mostradas as bandas de energia para o cátodo e o ânodo em contato com o eletrólito. Fonte: [47] e [49].	28
Figura 6 - Processo de descarga em em eletrodos de PB. Adaptado de [50]	28
Figura 7 – Ciclo de carga e descarga típico para eletrodos de baterias. Adaptado de [25]	29
Figura 8 Caminhos ilustrados para a difusão de cátions com em PB com vacâncias. (a) Mostra um octante da célula unitária com a difusão ocorrendo sem passar pelo centro, cátions difundindo lateralmente da face A para a B. (b) e (c) Vista 2D projetada do caminho de difusão descrito pelo modelo de escada em uma estrutura com vacâncias posicionadas lado a lado (b) e em diagonal (c). Cores: Fe cinza, C preto e N azul. Fonte: Adaptado de: [34].	33
Figura 9 Esquema representativo da técnica PITT, sem intercalação de períodos de repouso, iniciando com o potencial de circuito aberto V_{ocp} seguido da aplicação dos pulsos com valor crescente $V_1, V_2, V_3 \dots$, com passo de potencial constante, resultando em pulsos de corrente $i_1, i_2, i_3 \dots$ decrescentes no tempo Fonte: adaptada pelo autor de [58]	40

Figura 10 – a) Gráfico típico de Nyquist para eletrodo imerso em eletrólito e b) Circuito Randles utilizado usualmente para modelar dados de impedância eletroquímica em eletrodos, onde R_{ohm} é a resistência não compensada do eletrólito, C_{dl} é a capacitância da dupla camada, R_{ct} é a resistência de transferência de carga, W é a impedância de Warburg e σ é o coeficiente de Warburg. Adaptado de [18]. ...42

Figura 11 - Voltamograma cíclico com picos catódicos e anódicos, sendo ipc a corrente de pico catódica e ipa a corrente de pico anódica. 43

Figura 12 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da barra de grafite e em (b) uma foto digital da barra de grafite preparada para eletrodeposição, sendo indicados o local do contato elétrico, o isolamento lateral e área delimitada para deposição. 49

Figura 13 - Foto da célula eletroquímica contendo o eletrólito para deposição de PB/PW, com eletrodo de referência SCE, contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho de grafite. Em a) evidenciando a parte interna da célula, com mais detalhes dos eletrodos, e em b) como são feitos os contatos elétricos nos eletrodos.....50

Figura 14 - Voltametria cíclica com varredura de potencial no intervalo de -0,2 a 0,6 V_{SCE} , com taxa de varredura 50mV/s e eletrólito com 0,25 mM de $K_3Fe(CN)_6$, 0,25 mM de $FeCl_3$, 1,00 M de KCl e 5mM de HCl, sendo realizados 10 ciclos. 50

Figura 15- Transientes de corrente para deposição de PB (0,3V), em vermelho, e PW (0,1V), em preto, no modo potenciostático e carga final de 30 mC.51

Figura 16 - Micrografias digitais de eletrodos de grafite com depósitos de 30 mC: Em (a) filme de PB no topo do eletrodo com isolamento lateral. Em (b) filme de PB em vista de topo. Em (c) filme de PW em vista de topo. 52

Figura 17 - Espessuras experimentais obtidas por MEV comparadas com valores calculados (retas) pela Eq. 5.1 para PB e PW.....53

Figura 18 - Imagens de MEV de PB crescido com carga de 30 mC em potencial de 0,3 V_{SCE} em magnificações de a) 5.000X e b) 30.000X.....54

Figura 19 – Imagens de MEV de PW crescido com carga de 30 mC em potencial de 0,10 V_{SCE} em magnificações de (a) 5.000X e em (b) 30.000X. 55

Figura 20 - Imagens MEV (a) do substrato de grafite e em (b) do substrato recoberto com PB.....55

Figura 21 – Imagens MEV de cortes transversais em amostras com carga depositada de 30 mC de (a) PB e (b) PW. 56

Figura 22 - Difractogramas de Raio-X das amostras como depositadas em grafite. Em vermelho PW, em azul PB e em preto o substrato de grafite.....	58
Figura 23 – Espectros Raman de PB e PW como depositados, crescidos com carga de 30 mC.....	59
Figura 24 – Curva de descarga do eletrodo característica para filmes de PB crescidos em grafite. Neste caso para um filme crescido com carga de 30 mC e corrente aplicada no teste de descarga elétrica é de -5 μ A.....	61
Figura 25 – Curva de carga do eletrodo característica de filmes de PB crescidos em grafite. Neste caso para um filme crescido com carga de 30 mC e corrente aplicada no teste de carga elétrica de 5 μ A.	62
Figura 26 – Curvas de carga e descarga para amostra de PB (30 mC) submetida a 10 ciclos de carga e descarga para corrente aplicada de 5 μ A.....	62
Figura 27 - Experimento de PITT com aplicação de potenciais escalonados, com passo de 0,0164 V, iniciando em 0,10 até 0,35 e retornando a 0,10 V_{SCE} . No eixo da direita é representado o potencial (E) e na esquerda a corrente (i) resultante dos pulsos, ambos em função do tempo. Medida realizada em amostra de PB crescida em 0,3 V_{SCE} e carga de 30 mC com uma área de 0,2cm ²	64
Figura 28 – Transientes de corrente para o pulso de potencial de 0,22 V_{SCE} na varredura anódica a) e na catódica b) durante a medida PITT. Em c) e em d) os mesmos transientes a) e b), respectivamente, representados em coordenadas “recíprocas” $[i(t).t^{1/2}]^{-1}$ vs. $t^{1/2}$	66
Figura 29 – Carga associada a cada transiente da medida PITT em função do potencial aplicado de amostra de PB com carga de deposição de 30 mC (espessura de 1900 nm) para as varreduras catódica e anódica.	67
Figura 30 – Dependência do intercepto b da reta de ajuste dos transientes em função do potencial aplicado em cada pulso da medida PITT em amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm). Para a varredura catódica está sendo apresentado o módulo dos valores dos interceptos.	68
Figura 31 – Curva de variação da constante de tempo de difusão τ_d em função do potencial para cada pulso das varreduras catódicas e anódicas da medida PITT de amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm).	69

Figura 32 – Comprimento de difusão L_d em função do potencial aplicado em cada pulso das varreduras catódicas e anódicas da medida PITT da amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm).....	70
Figura 33 – Coeficiente de difusão aparente calculado a partir dos interceptos com o eixo das coordenadas para a medida PITT da amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm).....	71
Figura 34 – Sequência de transientes de corrente em função de $t^{1/2}$ para pulsos de tensão aplicados na medida PITT nas varreduras a) catódica e b) anódica para a amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm). ..	72
Figura 35 - Para a amostra de PB (30 mC), em a) gráfico 3D de Bode, módulo da impedância vs. frequência em função do potencial. Potenciais no intervalo de 0 a 0,5 V_{SCE} , com passo de 0,05 V_{SCE} , e frequências de 0,1 Hz até 1 kHz. Em (b) condutividade calculada a partir do ajuste das curvas pelo circuito equivalente. São apresentados os circuitos Randles equivalentes empregados na simulação dos espectros. Circuito 1 para o ajuste no intervalo redox e circuito 2 fora deste intervalo, com W = impedância de Warburg, R_{ct} = resistência de transferência de carga, R_s = resistência da solução, C_{dl} = capacitância da dupla camada e C = capacitância de carga residual.....	74
Figura 36 Espectros de impedância eletroquímica para os potenciais de (a) 0,05, (b) 0,20 e (c) 0,45 V_{SCE} com respectivos ajustes empregando os circuitos equivalentes Randles apresentados na Figura 35 (b).	74
Figura 37 – (a) Comportamento da carga e (b) do coeficiente de difusão aparente em função do potencial para amostra de PW estabilizada com 5 ciclos de carga e descarga.....	75
Figura 38 - Para a amostra de PW (30 mC), em (a) gráfico de Bode em função do potencial aplicado. Em (b) condutividade calculada pelos ajustes empregando os circuitos de Randles equivalentes apresentados na Figura 35 (b). Sendo o circuito 2 para pontos fora da região redox e 1 na região redox.....	76
Figura 39 - Imagens de SEM de filmes de PB (0,3 V_{SCE} e 30 mC) em (a) e (b). E para PW (0,1 V_{SCE} e 30 mC) em (c) e (d). Ambos, após as análises eletroquímicas. Magnificações de 5.000X em (a) e (c) e 30.000X em (b) e (d).	77
Figura 40 - Difractogramas de Raio-X de filmes de PB (0,3 V_{SCE} e 30 mC) em (a) e PW (0,1 V_{SCE} e 30 mC) em (b) antes e após as análises eletroquímicas.	78

Figura 41 – Espectros Raman de filmes de PB (0,3 V _{SCE} e 30 mC) em a) e PW (0,1 V _{SCE} e 30 mC) em b) antes e após testes de carga e descarga.	79
Figura 42 – (a) Voltamogramas de intercalação para uma amostra de PB (30 mC) obtidos com diferentes taxas de varredura. (b) Voltamogramas com a corrente elétrica normalizada pela taxa de varredura. (c) Correntes de pico catódica e anódica (módulo) em função da raiz quadrada da taxa de varredura. (d) Coeficientes de difusão aparente calculados a partir da equação de Randles-Ševčík.....	84
Figura 43 – Representação esquemática das concentrações dos sítios oxidados e reduzidos em a) e da condutividade redox em b) em função do potencial aplicado.....	86
Figura 44 - Modelo que descreve condutividade redox baseado nos conceitos de transporte eletrônico por saltos entre sítios redox ativos e na compensação de cargas pela difusão de cátions. Do lado esquerdo é representado o mecanismo que leva a redução/oxidação de apenas um íon de Fe na superfície e do lado esquerdo a redução/oxidação de uma linha de íons de Fe ao longo do eletrodo.	87
Figura 45 – Ilustração da oxidação por camadas do eletrodo pela aplicação da sequência de pulsos da medida PITT apresentada nos resultados acima em amostra PB com espessura de 1900 nm.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações em at.% de cada elementos em 100% dos compostos PB _i , PW _i , PB _s e PW _s , concentrações normalizadas em 100 % de Fe ([Fe*]) e K ([K]) * e a razão entre estas concentrações normalizadas [K]*/[Fe].	22
Tabela 2– Concentração de Fe e K por EDS	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CV Voltametria Cíclica, do inglês Cyclic Voltammetry.
- DRX Difração de Raios X.
- EDS Espectroscopia por Dispersão de Energia, do inglês Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.
- EIS Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy.
- FEG Canhão de Emissão de Campo, do inglês Field Emission Gun.
- GITT Técnica Intermitente de Titulação Galvânica, do inglês Galvanostatic Intermittent Titration Technique.
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura.
- PB Azul da Prússia, do inglês Prussian Blue.
- PITT Técnica Intermitente de Titulação Potenciostática, do inglês Potentiostatic Intermittent Titration Technique.
- PW Branco da Prússia, do inglês Prussian White.
- RAMAN Espectroscopia Raman.
- SEM Microscopia Eletrônica de Varredura, do inglês Scanning Electron Microscopy.
- SSCV Voltametria Cíclica de Varredura Lenta, do inglês Slow Scan Cyclic Voltammetry.
- TEM Microscopia Eletrônica de Transmissão, do inglês Transmission Electron Microscopy.

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
C_0	Concentração inicial ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
D	Coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).
F	Constante de Faraday ($96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).
i	Corrente elétrica (A).
i_{pc}	Corrente de pico catódico (A).
i_{pa}	Corrente de pico anódico (A).
L	Espessura do eletrodo (cm).
L_d	Comprimento de difusão (cm).
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$).
Q	Carga elétrica (C).
R	Constante dos gases ideais ($8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
R_{ct}	Resistência de transferência de carga (Ω).
T	Temperatura (K).
t	Tempo (s).
V	Potencial elétrico (V).
V_{sce}	Potencial versus eletrodo de calomelano saturado (V).
V_{unit}	Volume unitário (cm^3).
V_m	Volume molar ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).
Z	Impedância elétrica (Ω).
σ	Condutividade ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
T_d	Tempo de difusão (s).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS GERAIS	19
1.1.1	Objetivos específicos	19
2	O AZUL DA PRÚSSIA.....	20
2.1.1	Composição Química,Estrutura Cristalina e Eletroquímica do PB	20
3	DIFUSÃO DE ÍONS EM AZUL DA PRÚSSIA	27
3.1	FLUXO DE CARGAS EM BATERIAS DE AZUL DA PRÚSSIA	27
3.1.1	Intercalação de Íons em Azul da Prússia	31
3.2	COEFICIENTE DE DIFUSÃO EM AZUL DA PRÚSSIA	32
3.3	CONDUÇÃO MICROSCÓPICA NA ESTRUTURA CRISTALINA NO PB ...	32
3.4	TEORIA PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES CINÉTICAS	34
4	TEORIA DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES CINÉTICAS	39
4.1	TÉCNICA DE TITULAÇÃO INTERMITENTE POTENCIOSTÁTICA (PITT)	39
4.2	TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	41
4.3	VOLTAMETRIA CÍCLICA DE VARREDURA LENTA.....	43
5	METODOLOGIA	45
5.1	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS PB E ANÁLOGOS	45
5.1.1	Preparação da solução eletrolítica	45
5.1.2	Substrato	45
5.1.3	Arranjo Experimental para Eletrodeposição de PB e análogos.....	46
5.1.4	Preparação do eletrólito para intercalação.....	46
5.2	CÁLCULO DA ESPESSURA DO FILMES	46
5.3	TÉCNICAS AUXILIARES.....	47
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
6.1	ELETRODEPOSIÇÃO DE PB E PW EM GRAFITE	48
6.1.1	Substratos de Grafite.....	48
6.1.2	Eletrodeposição em Grafite.....	49
6.2	ESPESSURA DO FILME	53
6.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	54
6.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
6.3.2	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS).....	57

6.3.3	Difratometria de Raios - X	57
6.3.4	Medidas de Espectroscopia Raman	59
6.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	60
6.4.1	Testes Galvanostáticos	60
6.4.2	Técnica de titulação potencioestática intermitente (PITT)	63
6.5	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE.....	65
6.6	CARACTERIZAÇÕES ADICIONAIS PARA CONFIRMAR A ESTABILIDADE DOS DEPÓSITOS APÓS AS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	77
6.7	DISCUSSÃO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS.....	79
7	CONCLUSÃO	89
8	REFERÊNCIAS	91
9	APÊNDICE A.....	103

1 INTRODUÇÃO

A busca por formas de armazenar energia está em foco atualmente tanto na academia quanto na indústria. Sendo assim, uma das maneiras de se armazenar energia é por meio de baterias e de preferência sustentáveis e de baixo custo. As baterias constituem um elemento fundamental para as tecnologias atuais empregadas em veículos, celulares e no armazenamento de energias de origem solar e eólica[1,2].

As baterias podem ser classificadas em primárias e secundárias, sendo as primárias não recarregáveis e as secundárias recarregáveis. O foco aqui será nas baterias secundárias que são compostas basicamente por dois eletrodos e um meio para transferência iônica, chamados de ânodo, cátodo e eletrólito. O ânodo e o cátodo são definidos pelo tipo de reação que ocorre em suas estruturas: no ânodo ocorre preferencialmente a oxidação (perda de elétrons) e no cátodo preferencialmente a redução (ganho de elétrons)[3,4]. Em baterias, durante a descarga elétrica, o ânodo é o eletrodo negativo e o cátodo é o positivo, com os elétrons fluindo do ânodo para o cátodo através do circuito externo. Os materiais dos quais os ânodos podem ser constituídos, incluem metais alcalinos como lítio e sódio [5], materiais carbonáceos como o grafite[6], semicondutores como o silício[7], óxidos semicondutores como TiO_2 [8] e compostos de conversão como Nb_2O_5 [9,10], priorizando alta capacidade e estabilidade estrutural. Já os cátodos são tipicamente formados por óxidos de metais de transição (como LiCoO_2 [11], LiFePO_4 [12], materiais NMC[13]), e o azul da Prússia e seus análogos para íons da família 1A como os Na^+ [14], K^+ [1] e até mesmo da família 2A como o Mg^{2+} [15]. Nos cátodos, busca-se alta capacidade de armazenamento, reversibilidade e estabilidade estrutural durante os ciclos eletroquímicos. Já os eletrólitos são geralmente ricos em íons que podem estar em estado sólido ou líquido. Os eletrólitos de estado sólido são geralmente materiais semicondutores, cerâmicos ou poliméricos com a possibilidade de transportar íons como: PB[1], $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [16] e PEO-LiTFSI (Poli(óxido de etileno + sal: Lítio Bistriflimida))[16]. Os eletrólitos líquidos podem ser em dois meios: orgânico ou aquoso, onde o sal contendo os íons será dissolvido. Como exemplo de orgânico temos: carbonato de etileno e carbonato de propileno, onde geralmente o sal LiPF_6 é dissolvido[5] e em água, que será o foco aqui, solvatando sais como KCl, NaCl, LiCl e etc[2,17].

Assim, nesse estudo, tem-se como interesse estudar o Azul da Prússia (PB – *Prussian Blue*) com cátodo de bateria. Esse material se destaca por possuir estrutura cristalina aberta que permite intercalar, reversivelmente, uma variedade de cátions monovalentes e multivalentes como os metais alcalinos e alcalinos terrosos, elementos abundantes na natureza. O PB é formado pelos elementos Fe (Fe^{2+} e Fe^{3+}), C e N, como será descrito no Capítulo 2, e a troca do Fe^{2+} ou do Fe^{3+} por metais de transição forma os compostos denominados de análogos do Azul da Prússia. Essa possibilidade facilita ajustes nos potenciais redox e nas capacidades de baterias. Também, o PB tem alta estabilidade em meio aquoso e baixo custo de produção. E, por poder operar em meio aquoso, é atrativo para produção de baterias seguras, pois reduz significativamente os riscos de inflamabilidade associados aos eletrólitos orgânicos[1,17–19]. Portanto, investigar as propriedades eletroquímicas e cinéticas do PB é crucial para o avanço do emprego deste material em baterias.

Além do conhecimento já estabelecido sobre as propriedades eletroquímicas do PB, ainda permanece um desafio na caracterização precisa das suas propriedades cinéticas relacionadas ao processo de intercalação iônica, como o coeficiente de difusão e a condutividade elétrica, por exemplo. Parâmetros os quais são fundamentais pois são limitantes nos processos eletroquímicos e indicam o desempenho dos dispositivos [6,20–23].

As técnicas como a voltametria cíclica, testes galvanostáticos, titulação intermitente potencioestática (PITT – do inglês *Potentiostatic Intermittent Titration Technique*) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) são amplamente usadas no estudo da cinética de intercalação. Estas técnicas serão empregadas nesta tese, com uma abordagem nova no que se refere ao procedimento para determinar o comprimento de difusão (L).

Considerando que nos análogos do PB as propriedades de transporte de carga sejam semelhantes por compartilharem estruturas cristalinas similares, este trabalho será concentrado no PB, pois é um composto bem documentado na literatura e o grupo LFFS (Laboratório de Filmes Finos e Superfícies) possui larga experiência no crescimento de filmes finos eletrodepositados deste material [24–26]. Já o PW será abordado como uma fase reduzida do PB, com papel importante no estudo da cinética de transporte de cargas.

Portanto, a justificativa da presente tese fundamenta-se na necessidade de melhorar a descrição dos mecanismos relacionados com a cinética de intercalação iônica na estrutura cristalina do PB. O estudo é essencial para a compreensão e otimização do desempenho de dispositivos baseados nesse material. Sendo uma análise sistemática de propriedades cinéticas em filmes finos de PB crescidos por eletrodeposição, o estudo busca contribuir cientificamente para o estabelecimento de parâmetros reprodutíveis e comparáveis que possam servir de base para o desenvolvimento de baterias eficientes, sustentáveis e de baixo custo.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a cinética de intercalação de íons no azul da Prússia (PB) crescido por eletrodeposição potenciostática, com ênfase na utilização de técnicas eletroquímicas, visando compreender os fatores que influenciam a difusão iônica e a condutividade elétrica em experimentos realizados em meio aquoso rico em íons de potássio.

1.1.1 Objetivos específicos

No intuito de realizar os objetivos gerais, propõem-se os seguintes objetivos específicos:

- Produzir por eletrodeposição filmes finos de Azul da Prússia em determinadas condições potenciostáticas de forma a obter fases de PB e PW em substrato de grafite polido;
- Caracterizar a morfologia e estrutura dos filmes depositados antes e após os experimentos eletroquímicos por microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-X e espectroscopia Raman;
- Realizar voltametria cíclica e testes galvanostáticos (curvas de carga e descarga) para entendimento do comportamento eletroquímico do PB no substrato de grafite;
- Determinar o coeficiente de difusão dos íons K^+ nos filmes de PB usando a técnica PITT e compará-los com os valores encontrados na literatura;
- Descrever o transporte de carga em filmes de PB em meio eletrolítico em função do potencial elétrico aplicado.

2 O AZUL DA PRÚSSIA

Apresentar-se-ão aqui os conteúdos relevantes para a descrição da intercalação de íons em eletrodos de Azul da Prússia e que serão importantes para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

2.1.1 Composição Química, Estrutura Cristalina e Eletroquímica do PB

O Azul da Prússia (PB, do inglês *Prussian Blue*) e seus análogos (PBAs, do inglês *Prussian Blue Analogues*) são materiais empregados como cátodos de baterias sustentáveis por serem constituídos de elementos não tóxicos e abundantes e por possuírem estrutura cristalina aberta que permite a incorporação de cátions alcalinos [5-9]. O PB foi sintetizado em 1704 por J. J. Diesbach em Berlin, sendo inicialmente reconhecido apenas como um pigmento azul [32]. Esse pigmento pode ser representado com uma fórmula química geral $A_xM_a[M_b(CN)_6]_y$ no qual A são geralmente elementos da família 1A ou 2A como Li, K ou Na com $0 \leq x \leq 4$; M = Metais de transição (Fe, Mn, Co, Ni, Cu...) e os subíndices a , b e y são relacionados a estequiometria. O PB (hexacianoferrato (II) de Ferro (III)) tem como fórmulas químicas $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$ referida usualmente como insolúvel e $KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$ como solúvel [33]. Assim, as demais variações da fórmula química geral são denominadas análogos e cada uma podem existir em sua forma solúvel ou insolúvel. Ao longo do tempo, esses compostos passaram a ser estudados e aplicados em dispositivos de memória [26], sensores [24], eletrocromicos [24] e armazenamento de energia [1, 9]. No que se refere a eletrodos para baterias, o PB e PBAs têm se destacados por apresentarem uma cinética rápida de inserção e retirada de cátions, processo conhecido como intercalação [2]. A estrutura do PB permite a intercalação de cátions dos grupos 1 e 2 da Tabela Periódica, sendo mais comum o uso de metais alcalinos como o lítio (Li^+), o sódio (Na^+) e o potássio (K^+). Durante a intercalação, ocorre concomitantemente a redução dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+} , originando a forma reduzida do composto conhecida como Branco da Prússia (PW, *Prussian White*). Durante a redução do PB solúvel, obtém-se o PW solúvel, cuja fórmula química é $K_2Fe^{2+}[Fe^{2+}(CN)_6]$, enquanto a redução do PB insolúvel gera o PW insolúvel, com a fórmula química: $K_4Fe_4^{2+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$ [24]. A origem dessa nomenclatura ("solúvel" e

"insolúvel") não é bem esclarecida, podendo referir-se à presença ou ausência de íons de metais alcalinos ou alcalinos terrosos na sua estrutura e não é relacionada com a solubilidade em água. PBAs com Co, Cu e Ni vêm sendo utilizados como cátodos[2,34–39]

O PB possui estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, parâmetro de rede de 1,024 nm, com pontes ciano ($-C\equiv N$) que conectam os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} formando cadeias $Fe^{3+}-N-C-Fe^{2+}$, conforme ilustrado na Figura 1 Em a) o PB insolúvel com uma vacância de $[Fe^{2+}(CN)_6]^{-4}$, indicada no centro da estrutura e necessária para manter a neutralidade de carga, em b) o PB solúvel com 4 íons de potássio que compensam o excesso de cargas negativas sem a necessidade de vacâncias, e em c) os sítios intersticiais mais simétricos 8c, 24d, 32f e 32f', na nomenclatura de Wyckoff, preferencialmente tende a serem ocupados pelos metais alcalinos

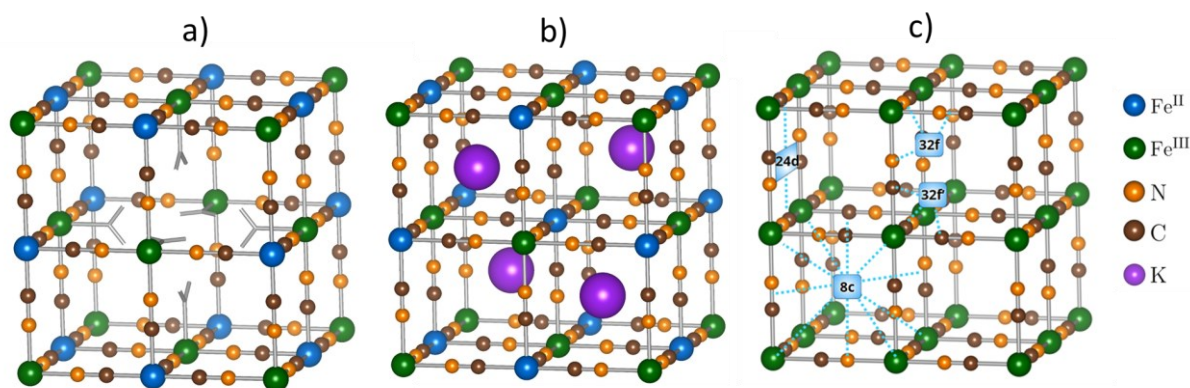


Figura 1 - Em a) PB insolúvel com uma vacância central de $[Fe^{2+}(CN)_6]^{-4}$, em b) PB solúvel com 4 íons de potássio e em c) os sítios intersticiais mais simétricos 8c, 24d, 32f e 32f', na nomenclatura de Wyckoff, preferencialmente ocupados pelos metais alcalinos. Adaptado de[40]

Na Tabela 1 estão colocadas as concentrações em at.% de cada elemento nos diferentes compostos, Azul da Prússia insolúvel (PBi) e solúvel (PBs), Branco da Prússia insolúvel (PWi) e solúvel (PWs), as concentrações de $[Fe]$ e $[K]$, normalizadas para 100 %, e a razão $[K]/[Fe]$ entre estas concentrações. Conhecendo-se estas concentrações é relevante perguntar qual seria a fase que cresceria a partir de deposições potencioestáticas. Em um estudo prévio [25] foi realizada uma varredura nos potenciais de deposição e caracterizados os filmes crescidos em substratos de Si recobertos com Au. O resultado é apresentado na Figura 2 onde o eixo da esquerda é a fração relativa entre as concentrações de K e Fe em função do potencial de

deposição. No mesmo gráfico, no eixo da direita, é apresentada a fração insolúvel de PB ou de PW. Constata-se que para os potenciais utilizados ocorreu a deposição mista das fases solúvel e insolúvel, com uma fração inferior a 0,5 da fase insolúvel de PW para potenciais mais negativos que 0,2 V_{SCE} e a fração insolúvel de PB variando entre 0 e 0,6.

Tabela 1 – Concentrações em at.% de cada elementos em 100% dos compostos PB_i, PW_i, PB_s e PW_s, concentrações normalizadas em 100 % de Fe ([Fe]*) e K ([K]) * e a razão entre estas concentrações normalizadas [K]*/[Fe].

Elementos	PB _i	PB _s	PW _i	PW _s
(at.%)	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	KFe[Fe(CN) ₆]	K ₄ Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	K ₂ Fe[Fe(CN) ₆]
[Fe]	16,28	13,33	14,89	12,50
[K]	0,00	6,67	8,51	12,50
[C]	41,86	40,00	38,30	37,50
[N]	41,86	40,00	38,30	37,50
[Fe]*	100	66,66	63,63	50
[K]*	0	33,33	36,37	50
[K]*/[Fe]*	0	0,50	0,57	1

Fonte: Adaptado de [25]

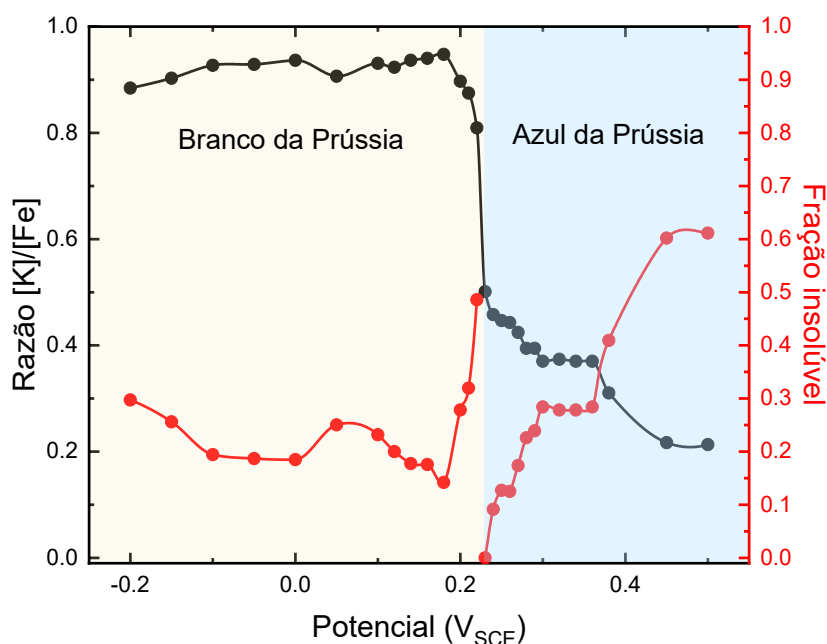
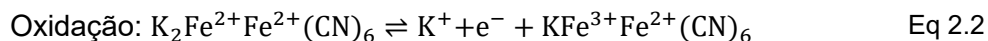
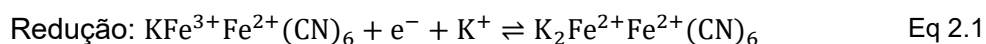


Figura 2 Fração relativa entre as concentrações de K e Fe normalizadas em 100 % no eixo direito e no eixo esquerdo a fração PB ou de PW insolúvel em função do potencial de deposição. Fonte: adaptado de [25]

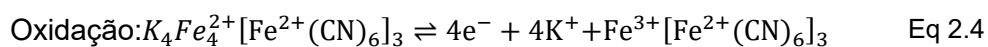
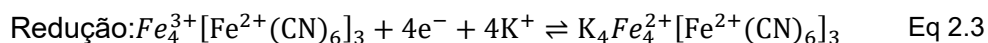
A eletroquímica do Azul da Prússia (PB) envolve reações redox que reduzem/oxidam os íons de Fe ligados ao nitrogênio na cadeia Fe³⁺-N-C-Fe²⁺. A conversão de PB_s em PW_s ocorre quando o composto recebe um elétron (e⁻) e um íon

K^+ , reduzindo o Fe^{III} para Fe^{II} , conforme a Eq. 2.1. A conversão inversa ocorre pela liberação de $1K^+$ e $1e^-$, oxidando Fe^{II} para o Fe^{III} , conforme Eq. 2.2. Essas reações destacam a interconversão entre Fe^{III} e Fe^{II} , com K^+ atuando como contraíon para neutralizar a carga. Para a conversão de PB_i em PW_i ocorre a incorporação de 4 elétrons e $4K^+$, convertendo os quatro Fe^{III} em Fe^{II} , conforme a Eq. 2.3. Na conversão inversa $4Fe^{II}$ são oxidados para $4Fe^{III}$, liberando $4e^-$ e $4K^+$, conforme a Eq. 2.4.

Reações em PB_s e PW_s



Reações em PB_i e PW_i



Para se observar o comportamento eletroquímico do (PB-solúvel) é usualmente utilizada a técnica de voltametria cíclica (CV, do inglês *cyclic voltammetry*). A Figura 3 apresenta uma curva de CV que evidencia a reversibilidade das reações de oxirredução, bem como os potenciais nos quais ocorrem os processos de redução, observados no pico V1 ($\sim 0,17 \text{ V}_{\text{sce}}$), e os processos de oxidação, evidenciados no pico V2 ($\sim 0,22 \text{ V}_{\text{sce}}$), conforme indicado na própria figura.

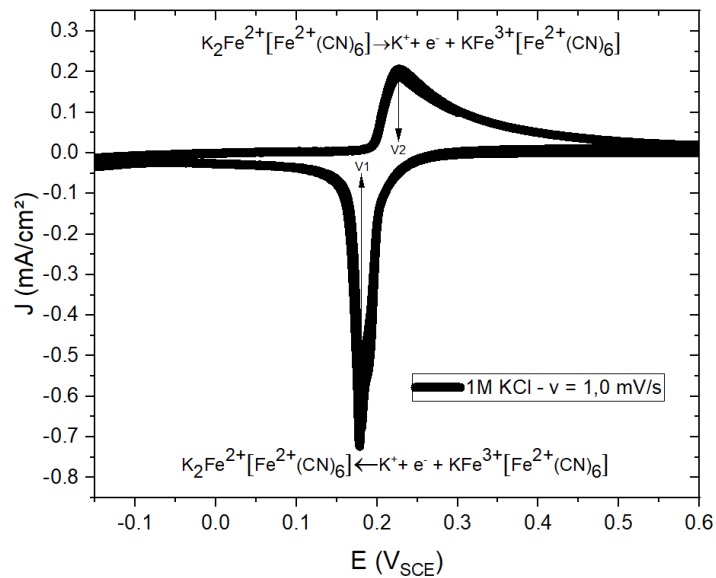
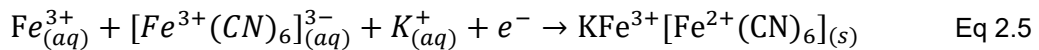


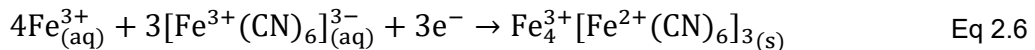
Figura 3 - Varredura de potencial cíclica para um eletrodo de PB com área de $0,2 \text{ cm}^2$, realizada a $1,0 \text{ mV/s}$ em solução aquosa de 1 M KCl contendo íons potássio. Fonte: O Autor

Considerando que os precursores para eletrodeposição do PB sendo FeCl_3 e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio aquoso rico em KCl , temos as seguintes reações de formação do PB e PW via rota eletroquímica:

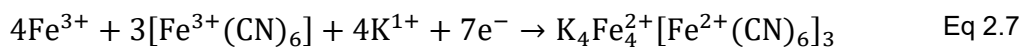
Reação global para PB_s



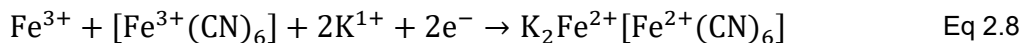
Reação global para PB_i



Reação global para PW_s



Reação global para PW_i



Para avaliar o consumo de elétrons no crescimento das camadas de PB e de PW deve-se considerar o número de íons de Fe^{3+} incorporados no eletrodo a partir da solução por célula unitária. Na solução temos Fe^{3+} e $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$. Como representado na Figura 1, o PB_i incorpora 4Fe^{3+} e 3Fe^{2+} , ou seja, foram necessários 3 elétrons, o PB_s incorpora 4Fe^{3+} e 4Fe^{2+} , sendo necessários 4 elétrons. Para o PW_i e PW_s , não representados na Figura 1, o número de íons de ferro é o mesmo que para PB_i e PB_s , respectivamente, sendo que todos os Fe^{3+} incorporados foram reduzidos, logo são necessários 7 elétrons para o PW_i e 8 para o PW_s . A razão do número de elétrons para crescer PW_i em relação a PB_i é $7/3 = \sim 2$ e PW_s e em relação a PB_s é $8/4 = 2$, ou seja, na prática pode-se considerar como sendo um fator 2, isto é, para a mesma carga elétrica de deposição a espessura dos filmes de PB será aproximadamente o dobro da espessura dos filmes de PW.

Figura 4 é apresentado gráfico da espessura dos filmes, medidas por perfilometria, e da densidade de corrente em função do potencial aplicado. Estes dados experimentais mostram correntes de deposição mais elevadas para o PW e que o fator 2 na relação entre as espessuras das camadas de PB e PW nas regiões próximas aos potenciais de 0,3 V_{SCE} para o PB e 0,1 V_{SCE} para o PW considerando a mesma carga de deposição e tempos diferentes de deposição. Potenciais que serão utilizados nesta tese para crescer os filmes destes materiais.

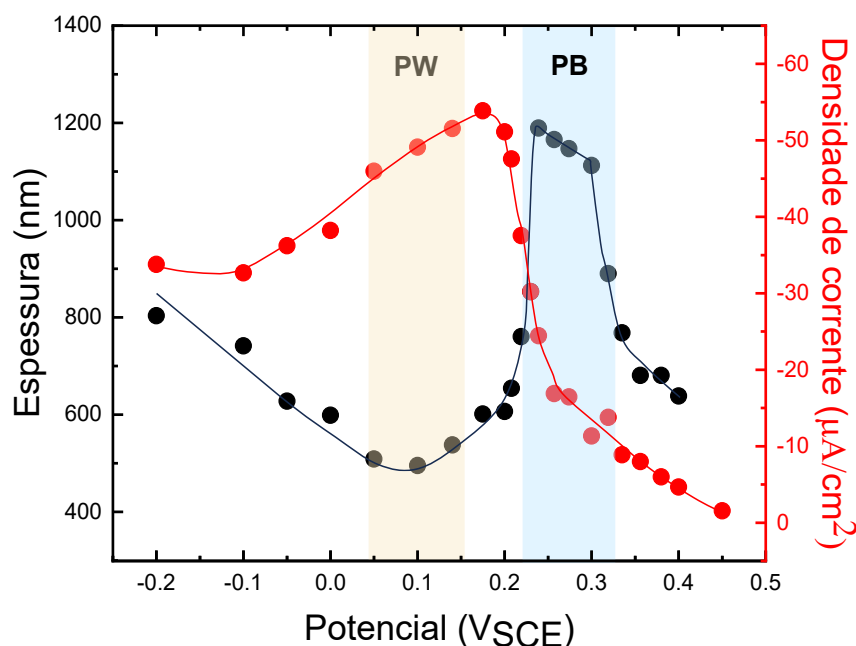


Figura 4 Espessura dos filmes e densidade de corrente de em função do potencial para filmes crescido potenciostaticamente em substratos de Au. Adaptado da referência [25]

No grupo do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) por longo tempo produziu-se filmes finos de PB e seus análogos pelas técnicas eletroquímicas que possibilitam controlar a espessura, morfologia e estrutura cristalina e em diferentes substratos [25,41–46].

Embora no LFFS não tenham sido preparadas camadas de PB por síntese química, está é certamente a técnica mais utilizada na literatura [17]. A partir de íons precursores de Fe^{3+} e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ depositam-se por coprecipitação partículas ou agregados de PB em substratos imersos na solução. Essa técnica leva a formação de camadas com menor compactação, podendo gerar fases amorfas e dificuldades no controle da estequiometria. Em compensação é um método de baixo custo de produção e implementação que permite produzir em larga escala.

3 DIFUSÃO DE ÍONS EM AZUL DA PRÚSSIA

Neste capítulo serão apresentados conceitos fundamentais relacionados com o transporte de carga em Azul da Prússia. Inicialmente, conceitos sobre fluxo de carga em baterias, posteriormente uma breve revisão da literatura sobre valores já publicados de coeficientes de difusão e finalmente uma descrição de um mecanismo microscópico e das equações que regem a difusão

3.1 FLUXO DE CARGAS EM BATERIAS DE AZUL DA PRÚSSIA

No intuito de compreender o fluxo de cargas em uma bateria, é ilustrada na Figura 5a) uma bateria com cátodo de PB e ânodo de grafite. Considerando que esta bateria opere com íons de K, o processo de carregamento ocorre pelo fluxo de íons saindo do cátodo para o eletrólito e elétrons deixando o cátodo em direção ao ânodo pelo circuito externo. No processo de descarregamento ocorre o inverso, íons de K^+ são inseridos (intercalados) no cátodo de PB e os elétrons fluem no circuito externo do ânodo para o cátodo. Na Figura 5b) é exemplificado um diagrama de energia de circuito aberto para uma bateria com eletrólito aquoso termodinamicamente estável. O ânodo é o agente redutor e o cátodo o agente oxidante, sendo E_g a separação de energia entre os orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) e os orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) do eletrólito, isto é, a janela de operação do eletrólito. Os eletrodos têm potenciais eletroquímicos μ_A e μ_C . Ânodos com μ_A acima do LUMO favorecem a redução do eletrólito e cátodos com μ_C abaixo do HOMO favorecem a oxidação do eletrólito, sendo necessário para a estabilidade termodinâmica da bateria que os potenciais eletroquímicos estejam localizados na janela de operação do eletrólito limitando a voltagem de operação de circuito aberto, V_{oc} , da célula de bateria em $eV_{oc} = \mu_A - \mu_C \leq E_g$, sendo e a carga do elétron. Se os valores de $> \text{LUMO}$ e/ou $< \text{HOMO}$ requerem a formação de uma barreira na interface eletrodo/eletrólito (SEI, em inglês *solid/electrolyte-interface*) para garantir a estabilidade do eletrólito[47,48].

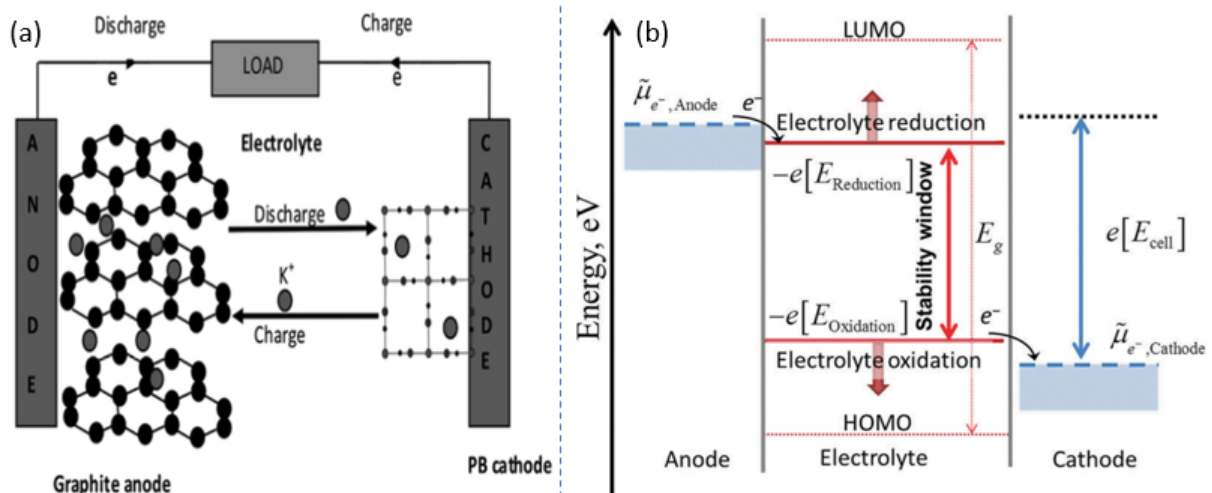


Figura 5 - Em a) é ilustrada uma bateria com cátodo de PB, sendo indicada a direção do fluxo de carga nos processos de carregamento e descarregamento. Em b) são mostradas as bandas de energia para o cátodo e o ânodo em contato com o eletrólito. Fonte: [47] e [49]

Em baterias como a exemplificada na Figura 5a), o carregamento é por uma reação de oxidação que implica na saída de elétrons da rede cristalina e de íons dos interstícios (deintercalação) do cátodo. No caso do PB, durante o carregamento, a rede cristalina é oxidada pela reação $Fe^{2+} - 1e^- \rightarrow Fe^{3+}$ dos ferros ligados a nitrogênio com a saída de elétrons para o circuito externo e de íons K^+ , para o eletrólito de modo a manter a neutralidade de cargas no eletrodo. Já durante o processo de descarga, o eletrodo de PB aceita íons K^+ do eletrólito e elétrons do circuito externo, promovendo a redução dos íons Fe^{3+} coordenados ao nitrogênio de volta a Fe^{2+} e resultando na formação do composto PW, como ilustrado na Figura 6. Tal ciclo redox é fundamental para o armazenamento e liberação reversível de carga na bateria, evidenciando as propriedades eletroquímicas do sistema.

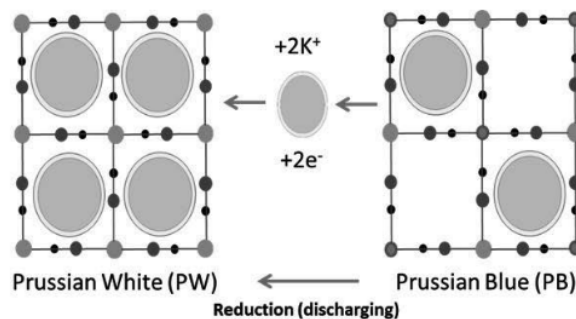


Figura 6 - Processo de descarga em em eletrodos de PB. Adaptado de [50]

Uma caracterização importante de eletrodos de baterias é a determinação da quantidade de carga que pode ser armazenada na etapa de carga e liberada na etapa

de descarga. Ciclos galvanostáticos dentro de intervalos de potencial pré-estabelecidos são aplicados ao eletrodo com corrente constante. Na carga uma corrente constante é aplicada ao eletrodo até o potencial atingir o limite superior, sendo então revertida a polaridade e o eletrodo submetido ao processo de descarga até que o valor mínimo do intervalo estabelecido previamente seja atingido. O potencial é monitorado durante o ciclo. Um teste galvanostático típico é apresentado na Figura 7. O ciclo de carga e descarga galvanostático é repetido sequencialmente para determinar a ciclabilidade, ou seja, a retenção da capacidade do eletrodo em unidades de mAh/g (também conhecida como densidade gravimétrica de energia) em função do número de ciclos.

Em ensaios galvanostáticos, a corrente elétrica é mantida constante ao longo do tempo e é geralmente definida em função da taxa C, que relaciona a corrente aplicada à capacidade nominal do eletrodo ou da célula. Uma taxa C de 1C corresponde a uma corrente que permite a carga ou descarga completa do eletrodo em 1 hora. Por exemplo, para um eletrodo com capacidade nominal de 100 Ah, uma taxa de 1C implica uma corrente de carga/descarga de 100 A. Para esse mesmo eletrodo, uma taxa de C/2 corresponde a uma corrente de 50 A, resultando em um tempo de carga/descarga de 2 horas.

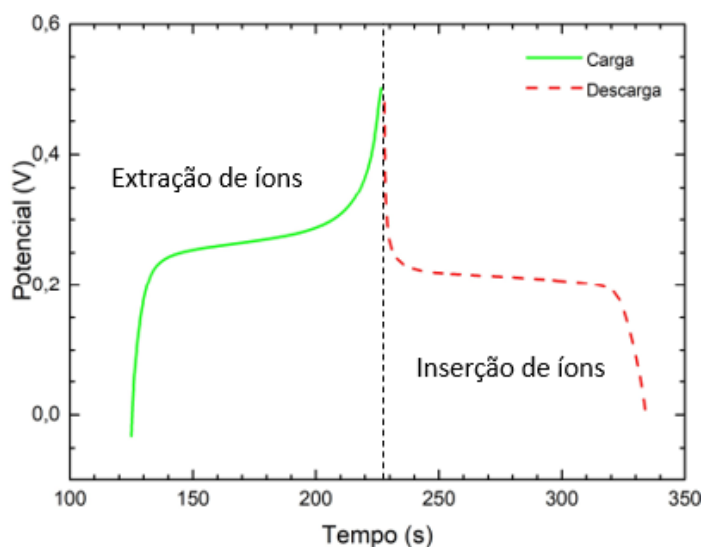


Figura 7 – Ciclo de carga e descarga típico para eletrodos de baterias. Adaptado de [25]

A capacidade específica teórica (em unidades de mAh/g) de um eletrodo pode ser calculada pela equação:

$$C_t = \frac{nF}{3600M} \quad \text{Eq 3.1}$$

onde n é o número de elétrons por reação, F é a constante de Faraday e M é a massa molar do material ativo no eletrodo. Considerando a equação acima pode-se calcular a capacidade teórica de PB substituindo-se os valores da constante de Faraday (96485,33 C/mol), massa atômica (859,23 g/mol) e do número de elétrons envolvidos na reação ($n = 4$), obtendo-se 124,8 mAh/g, valor que pode ser comparado com a capacidade específica de eletrodo de lítio (LiFePO₄ como exemplo de composto usado comercialmente) de 170 mAh/g.

A capacidade específica obtida a partir de valores experimentais, C_p , é dada pela relação:

$$C_p = \frac{it}{3600m} \quad \text{Eq 3.2}$$

onde i é a corrente no eletrodo e t o tempo de duração do processo de carga e m é a massa ativa do eletrodo.

3.1.1 Intercalação de Íons em Azul da Prússia

No estudo de baterias, além de considerarmos as grandezas de interesse aplicado como capacidade, densidade de energia e ciclabilidade, é importante também descrever os aspectos relacionados com a termodinâmica e a cinética do processo de intercalação [51]. Conhecendo-se os fatores que determinam o controle da taxa de intercalação pode-se identificar mais facilmente quais mecanismos limitam o desempenho do dispositivo.

Dois mecanismos básicos governam o processo de intercalação: (i) a transferência de elétrons entre o circuito externo e o material ativo do eletrodo e (ii) a transferência de cátions entre o eletrólito e a rede cristalina do eletrodo, mecanismos que ocorrem simultaneamente. O segundo mecanismo, relacionado ao transporte de cátions, envolve várias etapas consecutivas: a difusão iônica no eletrólito, a dessolvatação dos íons e a transferência de carga (íons) na interface eletrodo/eletrólito e, finalmente, a difusão dos íons no interior do material do eletrodo[4].

Assim quando o PB atua como eletrodo no processo de descarga (inserção de cátions) o potencial do eletrodo decresce e uma corrente negativa flui: elétrons do circuito externo são inseridos no eletrodo, reduzindo Fe^{3+} para Fe^{2+} , enquanto cátions monovalentes simultaneamente migram do eletrólito para os canais internos da estrutura cristalina, estabilizando-a eletrostaticamente. Esse processo ocorre espontaneamente, ou seja, a energia livre de Gibbs ($\Delta G < 0$), de acordo com $\Delta G = -nFE$. Por outro lado, durante a carga (retirada de cátions), o potencial aplicado aumenta e a corrente positiva inverte a reação: elétrons são extraídos do eletrodo para o circuito externo, oxidando Fe^{2+} para Fe^{3+} , enquanto os cátions desintercalam e voltam para o eletrólito. Portanto, a energia de Gibbs nessa reação se torna positiva ($\Delta G > 0$) ou seja não espontânea, forçando a remoção de elétrons contra o potencial natural no sistema. Em outras palavras, em analogia a uma bateria comercial seria o mesmo que usar a bateria para manter algum sistema ligado, ou seja, descarregando-a (inserindo cátions no cátodo) e quando a carga acabar, necessita de um carregador para fornecer energia para carregar (retirar cátions do cátodo)[3].

3.2 COEFICIENTE DE DIFUSÃO EM AZUL DA PRÚSSIA

Em regimes de intercalação controlados por difusão, o fator limitante passa a ser a mobilidade dos cátions no interior do material do eletrodo. Nessa situação, o transporte iônico no sólido é mais lento do que processos cinéticos de transferência de carga ou dessolvatação. O coeficiente de difusão, quando determinado a partir da resposta elétrica do sistema, é denominado de coeficiente de difusão aparente ou efetivo [52,53]. pois pode incorporar efeitos cinéticos não descritos pelas leis de Fick para difusão em meios contínuos.

Dentre os possíveis cátions usualmente inseridos em eletrodos de PB e seus análogos, se dará ênfase nesta revisão para o K^+ . O potássio é um elemento abundante na natureza, de baixo custo de obtenção e com valores de raio iônico (1,38 Å) e de Stokes (raio do íon hidratado de 3,6 Å) [54] comparáveis com as dimensões dos espaços vazios na estrutura do PB (sítios intersticiais com tamanho de 5 Å) [55].

Os valores relatados na literatura para o coeficiente de difusão de cátions em PB e análogos apresentam grande dispersão, variando entre 10^{-8} e 10^{-11} cm²/s para íons de K e de Na em eletrólitos aquosos e não-aquosos. Um estudo recente, realizado por Komayco e coautores [56] em 2022, revelou que os coeficientes de difusão podem ser significativamente inferiores aos anteriormente relatados, situando-se na faixa de 10^{-12} a 10^{-15} cm²/s. Nesse trabalho, os autores utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) e a técnica de titulação intermitente potencioestática (PITT, do inglês *Potentiostatic Intermittent Titration Technique*) para determinar as difusividades e enfatizaram a necessidade de uma explicação mais consistente para os valores de difusão tão baixos observados, especialmente considerando a presença de canais cristalinos dos PBAs teoricamente favoráveis à mobilidade iônica.

3.3 CONDUÇÃO MICROSCÓPICA NA ESTRUTURA CRISTALINA NO PB

Considerando as estruturas cristalinas do PB, é razoável pensar que os cátions monovalentes como o K e Na se difundam interagindo eletrostaticamente com os grupos de cianeto CN^- possuem uma densidade de carga negativa que atrai os cátions. Durante a trajetória dos cátions, os octantes da célula unitária da Figura 1 têm

centros geométricos vazios, posições 8c, que por estarem afastados das cargas negativas se tornam energeticamente desfavoráveis. Ou seja, no centro geométrico a energia potencial do cátion seria maior do que nos sítios negativos. Portanto, os cátions prefeririam se deslocar ao longo das faces dos octantes como posição de transição.

Tal comportamento é baseado no mecanismo de escada (*ladder mechanism*): proposto por Nordstrand et. al. [2022] [34] os cátions ao entrarem na estrutura do PB não se movimenta em linha reta pelas cavidades, porém contornam pelos sítios de energia mínima junto às faces. Como ilustrado na Figura 8, essas faces têm quatro ligantes CN^- formando degraus que conduzem o íon de uma cavidade a próxima, o que se assemelha a uma subida por uma escada dentro da estrutura do PB. Defeitos como vacâncias de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ podem quebrar essa sequência bloqueando, Figura 8b) ou dificultando a conectividade, Figura 8c), atuando como barreiras energéticas. Lembrando que esse mecanismo não necessariamente determina que o cátion irá se estabilizar ou se alocar como mostrado na Figura 1.

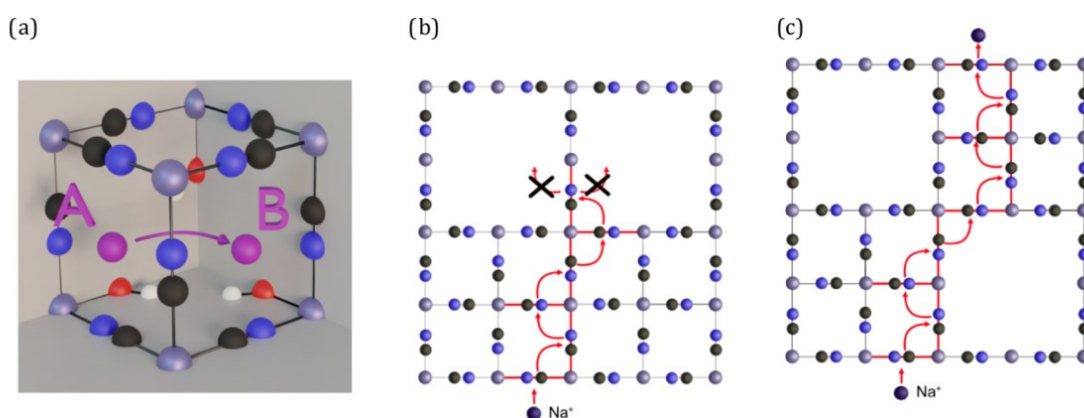


Figura 8 Caminhos ilustrados para a difusão de cátions com em PB com vacâncias. (a) Mostra um octante da célula unitária com a difusão ocorrendo sem passar pelo centro, cátions difundindo lateralmente da face A para a B. (b) e (c) Vista 2D projetada do caminho de difusão descrito pelo modelo de escada em uma estrutura com vacâncias posicionadas lado a lado (b) e em diagonal (c). Cores: Fe cinza, C preto e N azul. Fonte: Adaptado de: [34]

3.4 TEORIA PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES CINÉTICAS

Considera-se um filme plano, de espessura uniforme L , sobre um substrato condutor (coletor) e em contato, na face oposta, com um eletrólito contendo a espécie iônica móvel (por ex., K^+) que pode intercalar neste mesmo filme. Antes de uma perturbação, a concentração de espécies móveis no filme é homogênea e igual a C_0 . No instante $t = 0$, a interface eletrodo/eletrólito (na posição $x = 0$) passa a manter uma concentração superficial C_s imposta pelo eletrólito/reservatório, a qual se assume constante no tempo, considerando a abundância de espécie no volume do eletrólito e pela cinética interfacial suficientemente rápida.

A difusão no filme é tratada como unidimensional (eixo x normal à superfície), com coeficiente de difusão D considerado constante no intervalo de concentração entre C_0 e C_s . O substrato (em $x = L$) é impermeável aos íons, de modo que não há fluxo iônico através do coletor (condição de fluxo nulo).

A evolução temporal da concentração $C(x, t)$ no filme segue a segunda lei de Fick para meio isotrópico:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Eq 3.3}$$

Com o conhecimento do sistema abordado, são apresentadas as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\text{Condição inicial (} t = 0 \text{):} \quad C(x, 0) = C_0 \text{ para } 0 \leq x \leq L \quad \text{Eq 3.4}$$

$$\text{Superfície com o eletrólito (} x = 0, t > 0 \text{):} \quad C(0, t) = C_s \quad \text{Eq 3.5}$$

$$\text{Coletor/substrato (} x = L, t \geq 0 \text{):} \quad \frac{\partial C(L, t)}{\partial x} = 0 \quad \text{Eq 3.6}$$

A condição na Eq. 3.5 impõe uma concentração superficial constante e a Eq 3.6 garante que o limite de inserção das espécies móveis em $x = L$, ou seja, o coletor ou substrato seja impermeável ou fluxo nulo nessa superfície.

O coeficiente de difusão é uma das grandezas empregadas na avaliação quantitativa da eficiência de intercalação de íons em eletrodos de baterias. Este coeficiente (D) é expresso em cm^2/s e é o fator de proporcionalidade da segunda lei de Fick [57].

A solução da segunda lei de Fick para as condições do sistema abordado é apresentada a seguir; uma dedução detalhada pode ser encontrada no artigo de Wen et al. [58] e, de forma análoga, na subseção 2.4.3 do livro *The Mathematics of Diffusion* de J. Crank [59].

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \left(\operatorname{erfc} \frac{(n+1)L-x}{\sqrt{Dt}} + \operatorname{erfc} \frac{nL+x}{\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad \text{Eq 3.7}$$

Essa é a solução para filmes finos intercaláveis imersos em um eletrólito onde L é a espessura geométrica do filme; $C(x, t)$ é a concentração local da espécie móvel (K^+ , Na^+ etc.) no sólido; C_0 é a concentração inicial homogênea antes da perturbação (equilíbrio inicial do filme); C_s é a concentração superficial, constante no tempo pois se assume um contato com o reservatório (eletrólito) e cinética interfacial rápida, mantendo C_s fixo enquanto durar o transiente. D é o coeficiente de difusão (cm^2/s) que governa a cinética de redistribuição da espécie móvel no sólido sob gradiente de concentração. E erfc é a função erro complementar. Considera-se como Coletor/Substrato o filme condutor (grafite, Au, FTO etc.) que dá suporte ao material ativo e é impermeável às espécies iônicas móveis, apenas conduzindo elétrons; por isso, o fluxo iônico é nulo em $x = L$.

Pode-se inferir que o coeficiente de difusão está relacionado ao tempo de difusão τ_d que é o tempo necessário para que os íons percorram uma distância da ordem de L segundo a relação aproximada:

$$D \approx L^2 / \tau_d, \quad \text{Eq 3.8}$$

onde τ_d é a constante de tempo de difusão. Tanto L quanto τ_d são parâmetros que podem ser determinados experimentalmente[56].

A corrente transiente em experimentos de inserção de íons pode ser expressa a partir da primeira lei de Fick, ou seja, o fluxo do íon na interface é dado por:

$J_A = -D(\partial C / \partial x)_{x=0}$ para as espécies móveis (A). Como a corrente é proporcional ao fluxo, obtém-se:

$$i(t) = -z_A F S D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad \text{Eq 3.9}$$

onde z_A é o número de cargas, F a constante de Faraday, S a área do eletrodo e D o coeficiente de Difusão.

A partir deste ponto, será considerado o coeficiente de difusão (D) como o coeficiente de difusão aparente, entendendo-se que a difusão iônica pode estar acoplada a outros processos: como a difusão eletrônica ou fenômenos de condutividade redox [22,23,60–63].

Acrescentando também que, embora na dedução matemática tenha sido considerada a espessura total do filme L , nos experimentos nem sempre os íons penetram em todo o filme durante o transiente de corrente proveniente do intervalo de potencial constante. Nesse caso, define-se $L_d \leq L$ como o comprimento de difusão, ou seja, a fração da espessura acessada pelos íons. Para tempos curtos ($t < \tau_d$) se tem $L_d < L$ enquanto que para tempos longos ($t > \tau_d$), $L_d \rightarrow L$ [23,58]

A solução da segunda lei de Fick para a condição de difusão semi-infinita leva, no regime de curto tempo ($t < \tau_d$), à equação de Cottrell, que em 1903 [64], derivou a primeira solução analítica para transientes de corrente em eletrodo plano, resultando na equação:

$$i(t) = \frac{z_A F A (C_s - C_0) \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}, \quad \text{Eq 3.10}$$

onde $i(t)$ é a corrente em $x=0$, n é a carga transferida pela espécie eletroativa, F é a constante de Faraday, A é a área ativa do eletrodo, C_0 é a concentração inicial, e C_s é a concentração no tempo t .

A equação de Cottrell pode ser reescrita como,

$$i(t) = \Delta Q (\pi \tau_d t)^{-1/2}, \quad \text{Eq 3.11}$$

Considerando que: $\Delta Q = n F A \Delta C L$ é a carga intercalada durante o pulso de potencial e $\tau_d = L^2 / D$.

Pela aplicação da equação de Cottrell pode-se obter o coeficiente de difusão. Contudo, em 1979 novas técnicas eletroquímicas para determinação de D foram elaborados por Wen, Weppner e Huggins [62,65]. Eles desenvolveram técnicas experimentais juntamente com o formalismo matemático, que permitem calcular o coeficiente de difusão a partir de pulsos de potencial, conhecida como PITT (do inglês, *Potentiostatic Intermittent Titration Technique*), e de corrente, conhecida como GITT (do inglês, *Galvanostatic Intermittent Titration Technique*).

A expressão para a corrente de difusão $i_d(t)_{x=0}$ obtida por Wen et. al.[66] como solução da segunda lei de Fick em resposta a um pulso de potencial, considera as hipóteses: i) difusão linear, isto é, o transporte iônico ocorre predominantemente em uma única direção (normal à superfície do eletrodo); ii) impõe-se a condição de fluxo nulo a uma distância L para dentro do eletrodo, correspondendo ao limite físico onde o substrato atua como barreira impermeável ao íon que se difunde; iii) assume-se uma taxa de inserção interfacial muito elevada, de modo que a cinética de troca de carga na interface não limita o processo, permitindo que a concentração superficial se ajuste quase instantaneamente ao novo equilíbrio após o pulso; e iv) são desprezadas as quedas de potencial não compensadas e as correntes capacitivas de dupla camada, de forma que a corrente observada decorre essencialmente do processo difusional. Nessas condições, a solução encontrada por Wen et al. descreve a evolução temporal da corrente, que apresenta, no regime inicial, o comportamento característico da lei de Cottrell e, em tempos longos ($t > \tau_d$), uma queda exponencial. Assim, tem-se:

$$i_d(t)_{x=0} = 2 \frac{\Delta Q}{\tau_d} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-(2n-1)^2 \frac{\pi^2 t}{4\tau_d} \right], \quad \text{Eq 3.12}$$

ou alternativamente,

$$i_d(t)_{x=0} = \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi \tau_d t}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 \tau_d}{t} \right) \right], \quad \text{Eq 3.13}$$

que na aproximação para tempos curtos, ($t \ll \tau_d$), resulta na Eq. de Cottrell (no texto, todas $i(t)$ são definidas em $x=0$ ou seja na interface eletrodo/eletrolito):

$$i_d(t) = i_{\text{Cottrell}}(t) = \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi \tau_d t}}, \quad \text{Eq 3.14}$$

e para tempos longos ($t \gg \tau_d$);

$$i_d(t) = 2 \frac{\Delta Q}{\tau_d} \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{4\tau_d}\right), \quad \text{Eq 3.15}$$

Posteriormente, em 2002 Montella [67,68] leva em consideração as quedas ôhmicas no sistema e a cinética lenta no processo de inserção/desinserção de íons e obtém uma expressão teórica para a resposta do eletrodo frente a aplicação de um pulso de potencial E :

$$i(t) = 2 \frac{\Delta Q}{\tau_d} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Lambda^2}{\Lambda^2 + \Lambda + b_n^2} \exp(-b_n^2 t / \tau_d), \quad \text{Eq 3.16}$$

onde $i(t)$ é a corrente dependente do tempo, b_n é a n -ésima raiz positiva da equação transcendental $b_n \tan b_n + \Lambda = 0$ e $\Lambda = R_d / R_{ext}$ é um parâmetro adimensional que representa a razão entre a resistência de difusão R_d , associada ao transporte de íons no interior do eletrodo sólido ($R_d = \tau_d (dQ/dE)^{-1}$) e a resistência externa $R_{ext} = R_{\Omega} + R_{ct}$, composta pela resistência ôhmica R_{Ω} , devida à condução eletrônica no filme e iônica na solução, e pela resistência de transferência de carga R_{ct} , ligada a cinética interfacial de inserção/desinserção de íons na interface eletrodo/eletrólito [22].

Com o objetivo de simplificar a equação obtida por Montella, tornando-a analiticamente solucionável, Vorotyntsev, Levi e Aurbach [21] obtiveram uma aproximação, $i_{ap}(t)$, a partir da interpolação entre o comportamento de Cottrell e a corrente i em $t = 0$, $I(0) = \Delta E / R_{ext} = \Lambda \Delta Q / \tau_d$:

$$\begin{aligned} I_{ap}(t) &= I(0) \left[1 + \Lambda (\pi t / \tau_d)^{1/2} \right]^{-1} \\ &\equiv \Delta Q \left[\Lambda^{-1} \tau_d + (\pi t \tau_d)^{1/2} \right]^{-1} \end{aligned} \quad \text{Eq 3.17}$$

4 TEORIA DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES CINÉTICAS

Neste capítulo serão abordadas as técnicas utilizadas na determinação das propriedades relacionadas com o transporte de carga em Azul da Prússia. As técnicas utilizadas foram PITT - Titulação Potenciosatática Intermitente, EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e VC - Voltametria Cíclica com diferentes taxas de varredura.

4.1 TÉCNICA DE TITULAÇÃO INTERMITENTE POTENCIOSTÁTICA (PITT)

A Técnica de Titulação intermitente Potenciostática (PITT) é uma abordagem que permite o estudo de propriedades de transporte em materiais que respondem a testes eletroquímicos, como a determinação do coeficiente de difusão de íons em eletrodos durante o processo de carga e descarga[23,69].

O experimento PITT típico consiste na aplicação de uma série de pulsos de potencial, que podem ou não serem intercalados por períodos de descanso (célula eletroquímica é desligada), como é ilustrado na Figura 9. Os pulsos de tensão constantes são aplicados à célula por um tempo definido, de modo que, em tempos curtos $t < \tau_d$, ocorre apenas a intercalação parcial do filme, enquanto em tempos longos $t > \tau_d$ a frente de difusão alcança $x=L$, caracterizando a intercalação praticamente total do filme. A magnitude do pulso de tensão é aumentada em incrementos definidos (passos de potencial) até atingir o limite de operação do eletrodo, isto é, o intervalo seguro de potenciais no qual o material mantém suas propriedades eletroquímicas. Fora desse intervalo, podem ocorrer processos indesejados, como degradação do eletrólito, dissolução do material ativo ou transições de fase irreversíveis. Com a possibilidade de escolher a tensão a ser aplicada, esta técnica tem a vantagem de permitir o estudo de intervalos específicos de potencial, ou seja, permite explorar os potenciais onde ocorrem reações redox, por exemplo.

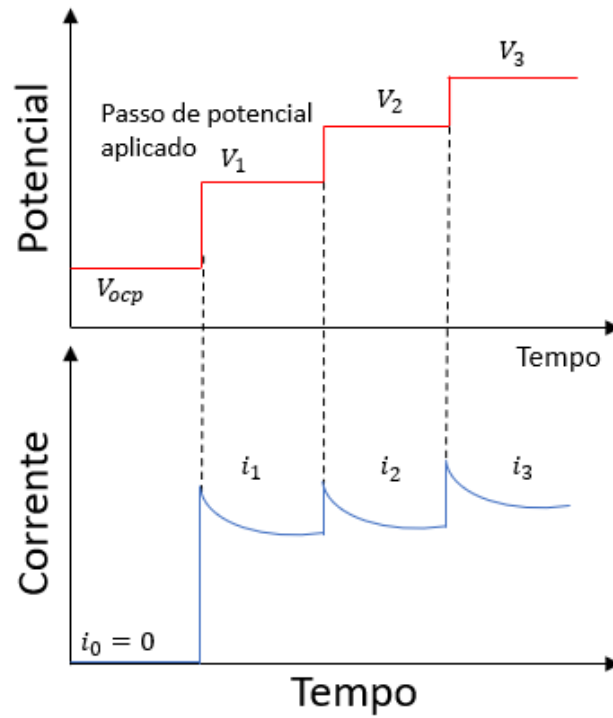


Figura 9 Esquema representativo da técnica PITT, sem intercalação de períodos de repouso, iniciando com o potencial de circuito aberto (V_{ocp}) seguido da aplicação dos pulsos com valor crescente ($V_1, V_2, V_3 \dots$), com passo de potencial constante, resultando em pulsos de corrente ($i_1, i_2, i_3 \dots$), decrescentes no tempo Fonte: adaptada pelo autor de [65]

No caso do PB, valores positivos de incremento do potencial promove a reação de oxidação e a consequente retirada de íons do eletrodo e valores negativos a reação de redução e a inserção de íons. Os tempos dos pulsos são usualmente curtos para promover a retirada ou inserção parcial dos íons e são iniciados, geralmente, a partir do potencial de circuito aberto (V_{ocp}) [62,72].

Cada pulso de corrente pode ser descrito pela Eq. 3.12, no entanto, a expressão aproximada, Eq. 3.13, quando reescrita na forma:

$$\left[I(t)(t)^{1/2} \right]^{-1} = \frac{\tau_d}{\Lambda \Delta Q} t^{-1/2} + \frac{(\pi \tau_d)^{1/2}}{\Delta Q}, \quad \text{Eq 4.1}$$

possibilita o ajuste linear dos dados experimentais a partir de gráficos de $\left[I(t)(t)^{1/2} \right]^{-1}$ vs $t^{-1/2}$, com coeficientes angular $m = \tau_d / \Lambda \Delta Q$ e linear $b = (\pi \tau_d)^{1/2} / \Delta Q$. Integrando-se a corrente no tempo obtém-se a carga ΔQ em cada pulso e do coeficiente linear pode-se então calcular diretamente a constante de tempo de difusão, τ_d , não sendo mais necessários outros parâmetros cinéticos para o cálculo do coeficiente de difusão pela Eq. 3.8.

Aplicação da equação de Cottrell é apropriada quando o sistema apresenta uma resposta transiente de corrente que decresce linearmente com o tempo na escala $(t)^{-1/2}$, indicando que o transporte iônico é exclusivamente difusional, sem barreiras adicionais ou limitações cinéticas. Esse regime pode ser visualmente identificado em gráficos de $i(t)$ versus $(t)^{-1/2}$ como uma linha reta bem definida nos tempos curtos que cruza a origem dos eixos vertical e horizontal.

4.2 TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta importante para investigar as propriedades dos materiais e as reações de oxirredução nos eletrodos. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) fornece informações sobre processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, como troca de carga, adsorção, eletrossorção e transferência de massa em eletrodos compactos, porosos ou particulados. Sendo comumente aplicada para caracterizar dispositivos de armazenamento de energia (baterias, células de combustíveis e supercapacitores) e materiais como membranas e semicondutores [70–72].

A técnica EIS é baseada na perturbação de um sistema eletroquímico em equilíbrio ou em estado estacionário, por meio da aplicação de um sinal senoidal (tensão CA ou corrente CA) em uma ampla faixa de frequências e no monitoramento da resposta senoidal (corrente ou tensão, respectivamente) do sistema em relação à perturbação aplicada.

O coeficiente de difusão pode ser obtido por EIS ajustando-se os espectros de Nyquist (gráficos de $-Z''$ em função de Z' , onde Z' e Z'' são, respectivamente, as partes real e imaginária da impedância) à resposta em frequência do circuito equivalente de Randles, procedimento utilizado por Komayko et al. [73,74]. Na Figura 10a) apresenta um diagrama de Nyquist típico para um eletrodo imerso em eletrólito, enquanto a Figura 10b mostra o circuito equivalente de Randles. Os elementos do circuito são: R_{ohm} - resistência ôhmica associada à condução eletrônica no filme do eletrodo e à condução iônica na solução eletrolítica; C_{dl} - capacitância da dupla camada elétrica, que representa o armazenamento de carga devido à separação de cargas na interface eletrodo/eletrólito; R_{ct} - resistência de transferência de carga, relacionada à cinética do processo eletroquímico interfacial; Z_w - (impedância de

Warburg): elemento que descreve o transporte de massa por difusão linear semi-infinita. Para este caso, sua expressão é [75]:

$$Z_W = \sigma(1 - j)\omega^{-1/2}, \quad \text{Eq 4.2}$$

em que σ é o coeficiente de Warburg, $j = \sqrt{-1}$ e ω a frequência angular da perturbação. Esse termo reflete a dificuldade de difusão das espécies redox em resposta à excitação alternada.

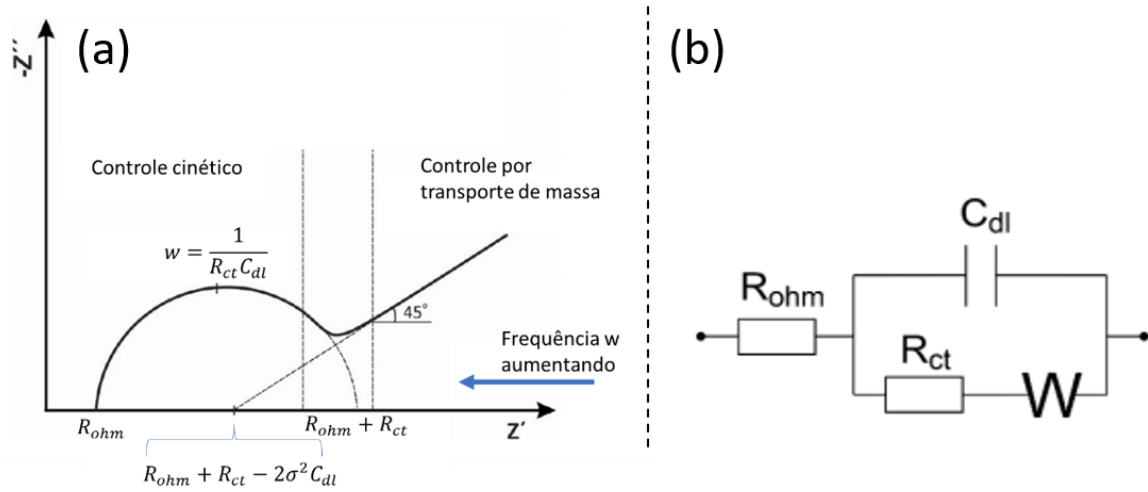


Figura 10 – a) Gráfico típico de Nyquist para eletrodo imerso em eletrólito e b) Circuito Randles utilizado usualmente para modelar dados de impedância eletroquímica em eletrodos, onde R_{ohm} é a resistência não compensada do eletrólito, C_{dl} é a capacitância da dupla camada, R_{ct} é a resistência de transferência de carga, W é a impedância de Warburg e σ é o coeficiente de Warburg. Adaptado de [18].

O coeficiente de difusão é obtido diretamente da definição do coeficiente de Warburg[76] pela expressão:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}, \quad \text{Eq 4.3}$$

onde T é a temperatura em graus K , R é a constante dos gases, A é a área do eletrodo, n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, C é a concentração de íons no sólido e σ é o coeficiente de Warburg obtido a partir da extrapolação para $-Z'' = 0$ do ajuste linear da impedância em baixas frequências da (Figura 10a) com declividade 1 ($\varphi = 45^\circ$) pela equação:

$$Z' = R_{ohm} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_{dl}. \quad \text{Eq 4.4}$$

4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA DE VARREDURA LENTA

Voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica usada para medir a resposta de corrente de uma solução redox ativa quando é aplicada uma varredura de potencial linear e cíclica usando um potenciostato. Na Figura 11 é ilustrado um voltamograma para uma varredura de potencial com taxa constante no intervalo de -0,2 até 0,6 V com os picos resultantes das reações redox, catódico, para correntes negativas, e anódico, para correntes positivas.

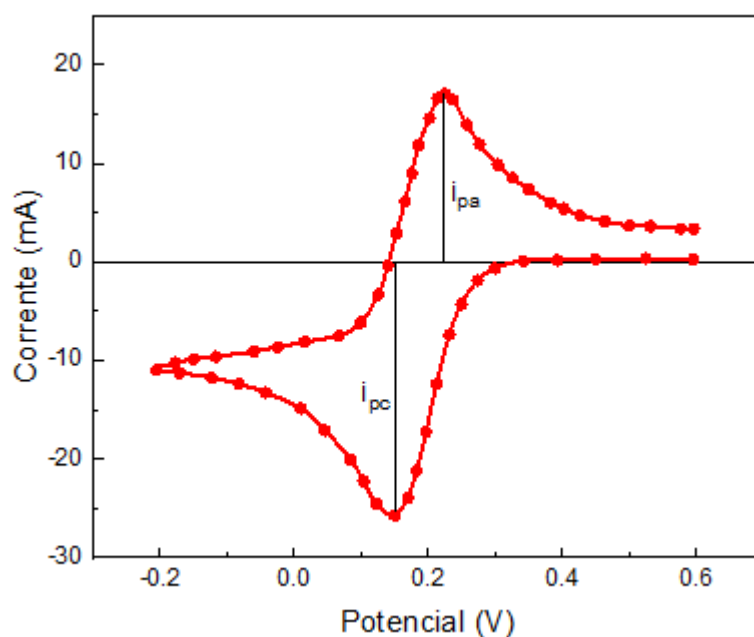


Figura 11 - Voltamograma cíclico com picos catódicos e anódicos, sendo i_{pc} a corrente de pico catódica e i_{pa} a corrente de pico anódica.

A equação de Randles-Sevcik [4,77] relaciona a corrente de pico com a taxa de varredura ν :

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2}, \quad \text{Eq 4.5}$$

onde, i_p é a corrente de pico (anódica ou catódica) e rearranjando os termos e substituindo as constantes, considerando $T = 25^\circ\text{C}$, obtém-se o coeficiente de difusão pela equação:

$$D = \left(\frac{i_{pc}}{A(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C \nu^{1/2}} \right)^2 \quad \text{Eq 4.6}$$

Na voltametria cíclica, a equação de Randles–Ševčík prevê que a corrente de pico aumenta com a raiz quadrada da taxa de varredura ($i_p \propto \nu^{1/2}$) porque, ao acelerar a varredura, o tempo disponível para difusão é reduzido e a camada difusional torna-se mais fina ($\delta \sim (D/\nu)^{1/2}$) intensificando o gradiente de concentração na interface e, portanto, o fluxo de espécies redox. Esse aumento não diverge indefinidamente: em varreduras muito rápidas surgem limitações por capacitância de dupla camada, cinética de transferência de carga e resistências do sistema, de modo que o modelo difusional deixa de ser válido. Assim, a dependência $\nu^{1/2}$ reflete o caráter difusivo do processo e é válida apenas dentro de um regime de semi-infinito difusional [3].

5 METODOLOGIA

Neste capítulo serão abordadas as técnicas e procedimentos experimentais para o desenvolvimento da tese.

5.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS PB E ANÁLOGOS

Aqui serão apresentados os procedimentos preparatórios para o crescimento de filmes finos de PB e PBAs

5.1.1 Preparação da solução eletrolítica

O eletrólito para o crescimento de PB e PW em substratos de grafite é composto por 0,25 mM de $K_3Fe(CN)_6$, 0,25 mM de $FeCl_3$, 1,00 M de KCl e 5mM de HCl. A água utilizada na solução é destilada e deionizada (DI) ultrapura Milli-Q com resistividade de 18,2 M Ω .cm. Após a adição dos compostos, a solução é submetida a agitação por ultrassom por 180 s, em temperatura ambiente, e apresentando um pH de 2,30. Antes do início da deposição a solução eletrolítica é borbulhada com N_2 por 20 min, sendo o borbulhamento mantido até o final da eletrodeposição. Esse processo é realizado para reduzir a concentração de o oxigênio no eletrólito. PBAs com fórmula química $A_hM_k[Fe(CN)_6]_l$, onde h, k e l são números estequiométricos, A cátions de metais alcalinos (Na e K) e M íons de metais de transição (Ni, Cu e Co), podem ser obtidos pela adição de reagentes contendo estes elementos (A e M) no eletrólito usado para o crescimento dos filmes finos em uma célula eletroquímica de três eletrodos.

5.1.2 Substrato

O substrato foi adquirido em forma de barra cilíndrica de grafite da *National Trade Mark* com 98,5% de carbono e diâmetro de 5 mm. A lateral da barra foi isolada com cola quente em bastão e ficando uma das pontas livres para o contato elétrico com o potenciostato e a outra para o crescimento das camadas de PB. A superfície da ponta utilizada como eletrodo foi polida inicialmente com uma lixa d'água de 280 grânulos e após com uma lixa d'água de 3000 grânulos.

5.1.3 Arranjo Experimental para Eletrodeposição de PB e análogos

O arranjo experimental para eletrodeposição é em célula eletrolítica com 3 eletrodos, isto é, contra eletrodo (CE, do inglês *Counter Electrode*) de Pt, eletrodo de trabalho (WE, do inglês *Working Electrode*) grafite e eletrodo de referência (RE, do inglês *Reference Electrode*) de calomelano saturado de KCl, conectados a um potenciostato.

5.1.4 Preparação do eletrólito para intercalação

A solução que foi produzida para caracterizações dos processos de intercalação no PB e PW é composta de 1M de KCl em água destilada e deionizada e levado ao banho de ultrassom por 180s até se obter uma mistura homogênea.

5.2 CÁLCULO DA ESPESSURA DO FILMES

A técnica de eletrodeposição permite monitorar a corrente elétrica durante o crescimento dos filmes. Pela integração da corrente $i(t)$ em função do tempo, obtém-se a carga elétrica Q . Assumindo-se que toda a carga trocada no eletrodo é efetivamente utilizada na formação do filme de PB, ou seja, que não ocorram reações redox paralelas nem processos de dessorção de moléculas ou grupos atômicos neutros, pode-se calcular a espessura da camada depositada pela equação:

$$L = \frac{Qa^3N_A}{MnFA}, \quad \text{Eq 5.1}$$

onde a é o parâmetro de rede da célula unitária do PB, N_A o número de Avogadro, F a constante de Faraday, A a área do eletrodo, n número de elétrons envolvidos na reação de redução e M se refere número de átomos de Fe na célula unitária que sofreram a reação de redução, isto é, 3 para o PB_i , 4 para o PB_s , 7 para o PW_i e 8 para o PW_s , conforme descrito na Seção 2.1.1.

5.3 TÉCNICAS AUXILIARES

As técnicas de caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de raio-X(EDS), Espectroscopia Raman, Difração de raio-X (DRX) e perfilometria foram empregadas neste trabalho como ferramentas auxiliares, com o objetivo de verificar aspectos básicos das propriedades morfológicas, composicionais, estruturais, vibracionais e topográficas dos filmes finos crescidos por eletrodeposição. Esses métodos são amplamente consolidados na literatura para análise de materiais eletroativos e serviram para confirmar as fases formadas, a concentração dos elementos, a morfologia superficial e as características estruturais.

Todavia, considerando que estas técnicas de análise foram destinadas ao propósito específico de caracterizar os filmes crescidos, optou-se por não apresentar descrições detalhadas nesse documento. Contudo, para aprofundamento metodológico e compreensão ampla de seus princípios e aplicações, o leitor pode ser direcionado à leitura de obras especializadas como: *Prussian Blue Based Batteries* de Pernas Muñoz e Castillo Martínez (2018) [17]; e livros bases como: *Principles of Instrumental Analysis, Seventh Edition*. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch (2016) [78].

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na realização desta tese considerando as etapas de crescimento e caracterização dos filmes de Azul e Branco da Prússia e da determinação do coeficiente de difusão nestes materiais.

6.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE PB E PW EM GRAFITE

A eletrodeposição de PB e PW em grafite será apresentada em detalhe, pois poucos trabalhos na literatura citam a utilização deste substrato[79] e também pelo fato de que todos os trabalhos anteriores realizados no LFFS empregavam filmes de Au crescidos em substratos de Si com uma fina camada de Cr [41–44].

6.1.1 Substratos de Grafite

Como substratos para eletrodeposição de PB/eletrodo de trabalho, foram utilizadas barras cilíndricas de grafite comumente utilizadas em eletroquímica[79]. Na Figura 12 são apresentadas em a) uma imagem de MEV mostrando a superfície polida de acordo com o procedimento descrito na seção 5.1.2 e em b) o eletrodo de grafite preparado para ser inserido na cuba eletroquímica com área de deposição de 0,20 cm² delimitada com cola quente de bastão. Na imagem MEV pode-se observar que a superfície apresenta regiões planas amplas delimitadas por contornos com defeitos macroscópicos. Nas regiões planas foi obtida por perfilometria uma rugosidade média quadrática (RMS) de aproximadamente 180 nm, obtida a partir da raiz quadrada da média dos desvios quadráticos da altura em relação ao plano médio.

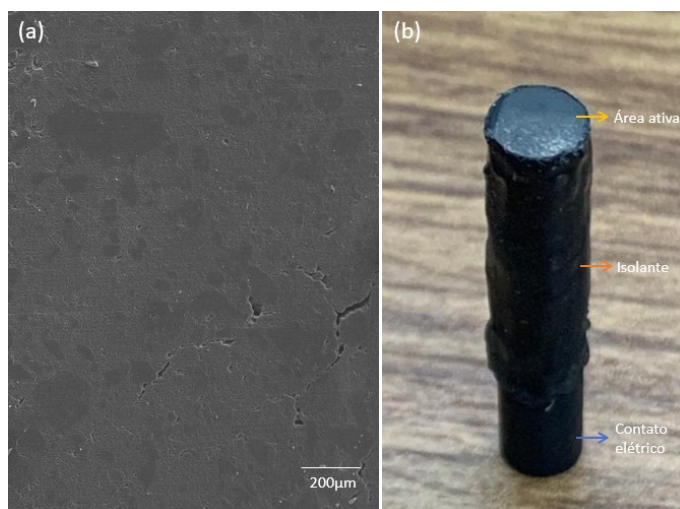


Figura 12 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da barra de grafite e em (b) uma foto digital da barra de grafite preparada para eletrodeposição, sendo indicados o local do contato elétrico, o isolamento lateral e área delimitada para deposição.

6.1.2 Eletrodeposição em Grafite

A Figura 13 apresenta uma foto do experimento contendo os componentes para a eletrodeposição. Em (a) destaca-se mais o interior da célula eletroquímica rico em detalhes como a inserção de gás nitrogênio, eletrodos e suas devidas posições. Em (b) são mostrados os detalhes da tampa e dos contatos elétricos realizados no eletrodo de trabalho com conector jacaré e na platina com uma placa de inox colada com cola prata. O eletrólito, para o crescimento de PB e PW em substratos de grafite, é composto por 0,25 mM de $K_3Fe(CN)_6$, 0,25 mM de $FeCl_3$, 1,00 M de KCl e 5mM de HCl preparado com água destilada e deionizada, com pH em torno de 2,2. A solução foi submetida a um fluxo contínuo de gás nitrogênio, inicialmente por 30 min e mantido por todo o processo de crescimento dos filmes finos. Sendo estas condições e eletrólito utilizados no LFFS para a deposição destes materiais[41].

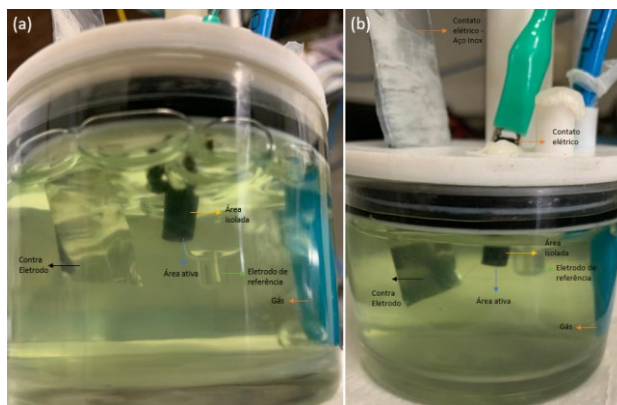


Figura 13 - Foto da célula eletroquímica contendo o eletrólito para deposição de PB/PW, com eletrodo de referência SCE, contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho de grafite. Em a) evidenciando a parte interna da célula, com mais detalhes dos eletrodos, e em b) como são feitos os contatos elétricos nos eletrodos.

A Figura 14 mostra uma sequência de voltametrias cíclicas, com 10 ciclos, para confirmar a posição dos picos de redução e oxidação, obtida pela aplicação de uma varredura de potencial no intervalo de +0,6 a -0,20 V_{SCE} com uma taxa de 50 mV/s. Observa-se os potenciais de 0,18 e 0,30 V para os picos de redução e oxidação, respectivamente, valores muito próximos aos observados para eletrodos de Au [80]

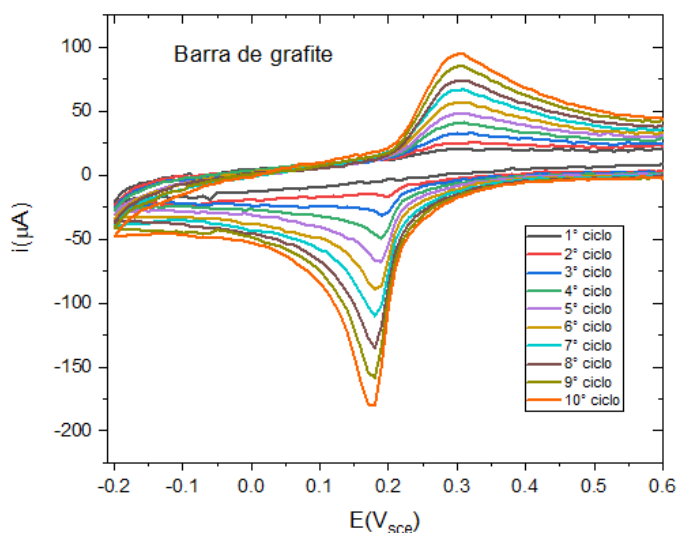


Figura 14 - Voltametria cíclica com varredura de potencial no intervalo de -0,2 a 0,6 V_{SCE} , com taxa de varredura 50mV/s e eletrólito com 0,25 mM de $K_3Fe(CN)_6$, 0,25 mM de $FeCl_3$, 1,00 M de KCl e 5mM de HCl, sendo realizados 10 ciclos.

Nos trabalhos realizados inicialmente no LFFS, as camadas de PB eram crescidas a partir da realização sequencial de voltamogramas cíclicos[41,80], modo conhecido como potenciodinâmico. Posteriormente, foi desenvolvido um trabalho

mostrando a flexibilidade do crescimento de filmes de PB e PW pelo modo potenciostático [25,43]. Para este modo de deposição foi constatado que para potenciais mais positivos que 0,25 V_{SCE} ocorre o crescimento de filmes de PB e para potenciais mais negativos a deposição de PW, conforme mostrado na Figura 2 do capítulo 1.

Nesta tese, os filmes foram crescidos potenciostaticamente nos potenciais de 0,30 para o PB e 0,10 V_{SCE} para o PW. Na Figura 15 são apresentados transientes de corrente típicos para estes potenciais em substrato de grafite. Observa-se que para uma carga de deposição de 30 mC, o tempo de deposição do PB é muito maior do que o tempo para PW com a mesma carga. Teoricamente, o tempo para crescer PB seria o dobro do tempo para PW, conforme determinado na seção 2.1.1, porém neste caso é superior a 2 uma vez que a relação entre as intensidades de corrente não é igual a 2.

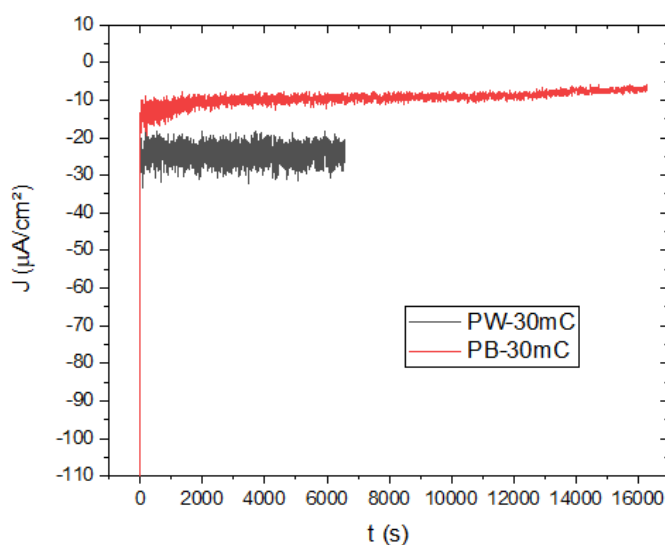


Figura 15- Transientes de corrente para deposição de PB (0,3V), em vermelho, e PW (0,1V), em preto, no modo potenciostático e carga final de 30 mC.

Na Figura 16 são mostradas imagens digitais de amostras crescidas em barras de grafite para ilustrar como ficam visualmente os depósitos de PB e de PW. Em (a) é mostrado o eletrodo com um depósito de PB no topo, com tons violeta. Em (b) e (c) são depósitos uniformes de PB e de PW, respectivamente, com o PW apresentando uma tonalidade escura fortemente influenciada pelo substrato.

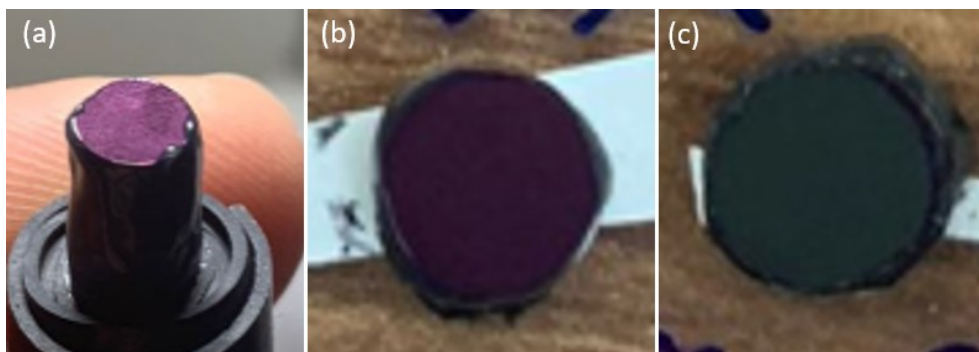


Figura 16 - Micrografias digitais de eletrodos de grafite com depósitos de 30 mC: Em (a) filme de PB no topo do eletrodo com isolamento lateral. Em (b) filme de PB em vista de topo. Em (c) filme de PW em vista de topo.

6.2 ESPESSURA DO FILME

No gráfico da Figura 17 são apresentadas as retas que representam as espessuras nominais para o PB e para PW obtidas a partir da equação $L = \frac{Qa^3N_A}{MnFA}$, descrita na Seção 5.2. O comportamento teórico da espessura em função da carga depositada, utilizando $M = 4$ para PB_s e 8 para PW_s , foi comparado nesta figura com medidas realizadas por microscopia eletrônica de varredura em cortes transversais, imagens a serem apresentadas abaixo na seção 6.3.1. Observa-se que para as cargas escolhidas, os valores medidos estão próximos ou um pouco abaixo dos calculados, resultado semelhante ao obtido para deposições em superfícies de Au [24–26]. Deve-se considerar também que foram utilizados os valores de M para as fases solúveis, sendo que para os potenciais utilizados ocorre uma mistura de fases, como pode ser constatado no gráfico da razão entre as concentrações $[K]/[Fe]$ em função do potencial de deposição da Figura 2. Adicionalmente, tendo em vista a dificuldade de se obter degraus regulares nas amostras crescidas em grafite, estes resultados não foram comparados com medidas de espessura pela técnica de perfilometria.

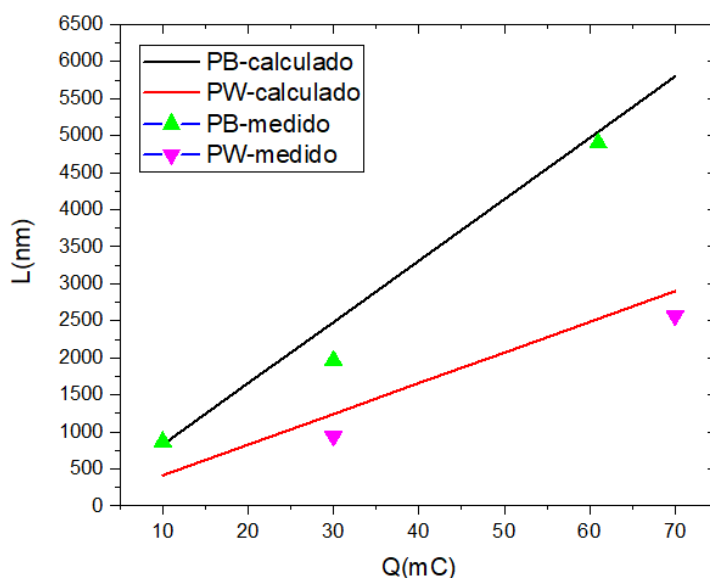


Figura 17 - Espessuras experimentais obtidas por MEV comparadas com valores calculados (retas) pela Eq. 5.1 para PB e PW.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A análise sistemática das propriedades físicas e químicas dos filmes de PB e PW foi realizada para correlacionar a microestrutura, morfologia superficial e composição com o comportamento eletroquímico. Técnicas como microscopia óptica, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para avaliar a morfologia e a uniformidade do revestimento e as fases formadas. Complementarmente, análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX) permitiram identificar variações composicionais quantitativas e fases cristalinas. Essas caracterizações fornecem dados para otimizar a síntese e aplicação dos filmes em dispositivos eletroquímicos.

6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Figura 18 são apresentadas imagens típicas de filmes de PB crescidos em grafite com carga de 30 mC. A preparação destes filmes seguindo o procedimento descrito acima está bem sistematizada e resulta em depósitos com espessura, uniformidade e morfologia reproduzíveis. Em (a) e (b) são apresentadas imagens com magnificações de 5.000X e 30.000X, respectivamente, de amostra de PB com espessura calculada de 2340 nm onde se observa a predominância de cubos, indicando a orientação preferencial (100) esperada para estes filmes[43].

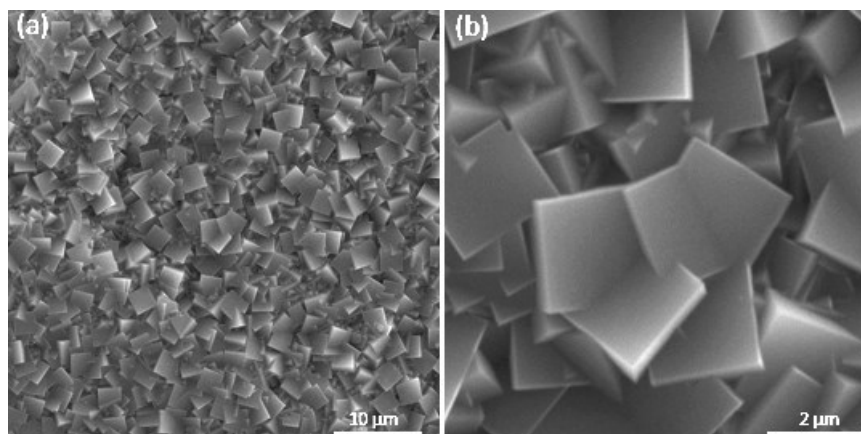


Figura 18 - Imagens de MEV de PB crescido com carga de 30 mC em potencial de 0,3 V_{SCE} em magnificações de a) 5.000X e b) 30.000X.

Na Figura 19 são apresentadas imagens típicas de filmes de PW crescidos em grafite. Em (a) e (b) foram empregadas ampliações de 5.000X e 30.000X, respectivamente, para amostra de PW crescida com carga de 30 mC em 0,10 V_{SCE} e espessura calculada de 1170 nm. Nestas imagens se observa a formação de cubos maiores com no PB, contudo é possível notar nas formações menores o formato de pirâmides que não são tão predominantes, sendo que elas indicariam a orientação preferencial (111) esperada para estes filmes quando crescidos em Au [43].

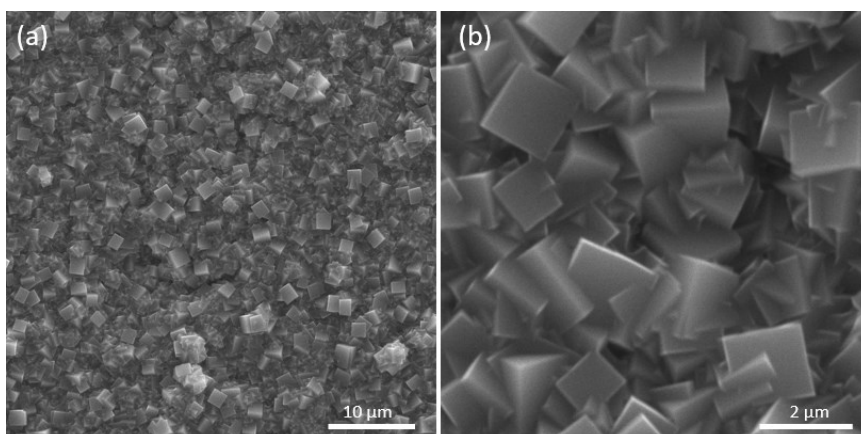


Figura 19 – Imagens de MEV de PW crescido com carga de 30 mC em potencial de 0,10 V_{SCE} em ampliações de (a) 5.000X e em (b) 30.000X.

Na Figura 20(a) é mostrada imagem MEV de região do substrato com ranhuras e cavidades. Em 20(b) é mostrado que o depósito, neste caso PB, cresce também nos defeitos macroscópicos, promovendo o recobrimento completo da superfície.

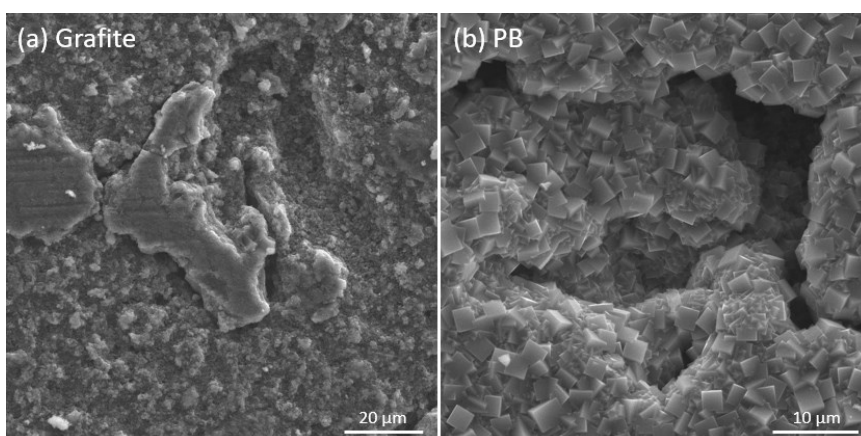


Figura 20 - Imagens MEV (a) do substrato de grafite e em (b) do substrato recoberto com PB.

Figura 21 são apresentados cortes transversais de amostras de PB e PW que permitem constatar que o crescimento de PB e PW em grafite leva a formação camadas compactas com grãos bem definidos. Utilizando-se o software ImageJ versão 1.53e para converter pixels na escala de nanômetros, disponibilizado pelo software Vega3 da empresa Tescan, é possível estimar a espessura dos filmes. Em (a) filme de PB com carga depositada de 30 mC e em (b) PW também com carga de 30 mC sendo estimadas espessuras de 1900 e 940 nm, respectivamente, indicando uma eficiência de deposição em relação a espessura nominal de ~80 %. Estas espessuras foram antecipadamente colocadas no Figura 17 que apresenta a comparação entre os valores calculados e os experimentais.

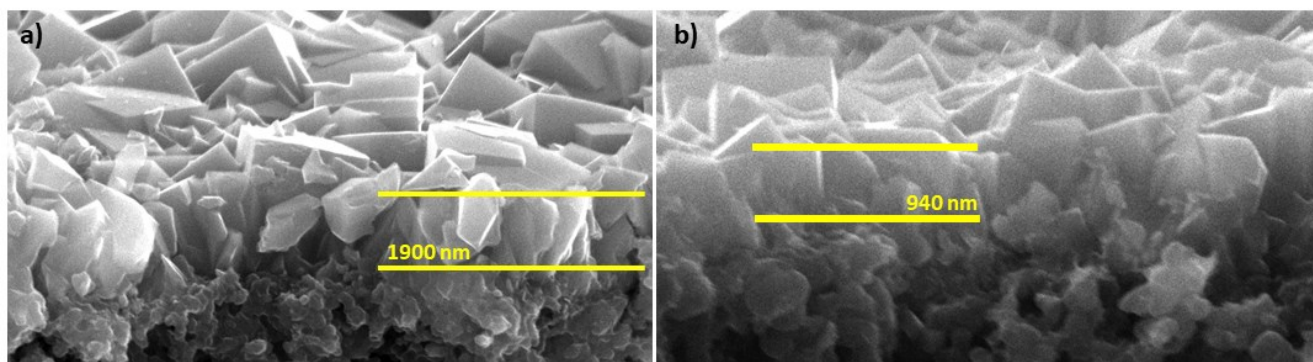


Figura 21 – Imagens MEV de cortes transversais em amostras com carga depositada de 30 mC de (a) PB e (b) PW.

6.3.2 Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS)

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de análises por EDS para filmes de PB e PW eletrodepositados em grafite e comparados com resultados obtidos no LFFS para camadas crescidas em substrato de Au. Observa-se que tanto para o PB quanto para o PW os valores obtidos em grafite são próximos aos obtidos em Au e que estes valores, como foi determinado anteriormente [25] e apresentados na Figura 2, correspondem a uma mistura de fases, para o PB de 30% da fase insolúvel ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$) e 70% da fase solúvel ($\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$) e para o PW de 20% da insolúvel ($\text{K}_4\text{Fe}^2[\text{Fe}^2(\text{CN})_6]_3$) e 80% da solúvel ($\text{K}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$).

Tabela 2– Concentração de Fe e K por EDS

	PB (at.%)		PW (at.%)	
	esta tese	Ref. [25]	esta tese	Ref.[25]
Fe	75 ± 2	73	50 ± 2	53
K	25 ± 2	27	50 ± 2	47

6.3.3 Difractometria de Raios - X

A Figura 22 apresenta os difratogramas de amostras eletrodepositadas com carga de 30 mC de PB e PW juntamente com o difratograma do substrato de grafite. Para o grafite observa-se picos alargados que refletem uma estrutura pouco cristalina dos eletrodos comumente utilizados em estudos eletroquímicos. O pico em $16,76^\circ$ indica a presença de impurezas ou fases secundárias, como óxidos ou carbonatos, sendo o pico em $21,08^\circ$ característico de carbono amorfo ou regiões desordenadas. O pico em $25,29^\circ$, associado ao plano (002), está alargado e deslocado em relação ao grafite cristalino ($26,5^\circ$), indicando uma estrutura expandida ou com defeitos. O pico alargado em 44° corresponde as reflexões do grafite em $43,01^\circ$ e $44,51^\circ$, planos (100) e (101), respectivamente. O difratograma do substrato de grafite foi interpretado com base nas referências [81–83], estando os picos em $26,5^\circ$ e $44,5^\circ$ em concordância com os cartões ICSD 145395 e 230104. O pico em $43,59^\circ$ que aparece no substrato pode ser referente ao plano (111) do aço inox do porta-amostra utilizado para realizar as medidas [84].

Considerando os filmes eletrodepositados sobre o grafite, para o filme de PB observa-se os picos característicos da estrutura correspondentes aos planos cristalinos (200) e (400) com orientação preferencial [100] [25] [80], que também estão presentes no PW mas com intensidades relativamente mais baixas. Adicionalmente, os picos (220) e (420) identificados no PB podem estar associados a domínios cristalinos com orientação rotacionada em relação ao eixo [100], possivelmente relacionados à presença de cubos parcialmente rotacionados, conforme evidenciado nas imagens de MEV da Figura 18. No caso do PW, a ausência do pico (111) esperada próximo a $2\theta = 17^\circ$ indica a maior diferença em relação aos filmes crescidos em Au [24,25,45]. Em relação ao PB, a ausência do pico (420) no PW sugere uma supressão estrutural, provavelmente vinculada ao crescimento de cristais nas direções (220) e (200), considerando-se o fato que as intensidades dos picos (220) e (200) são próximas. Observa-se também um deslocamento dos picos do PW em relação ao PB indicando uma estrutura cristalina com parâmetro de rede alterado. Sabe-se que a presença do íon potássio reduz o parâmetro de rede de 10.23 Å (PB) para 10.06 Å (PW)[24], sendo estes valores semelhantes aos obtidos dos difratogramas da Figura 22 de 10.23 Å (PB) e 10.08 Å (PW).

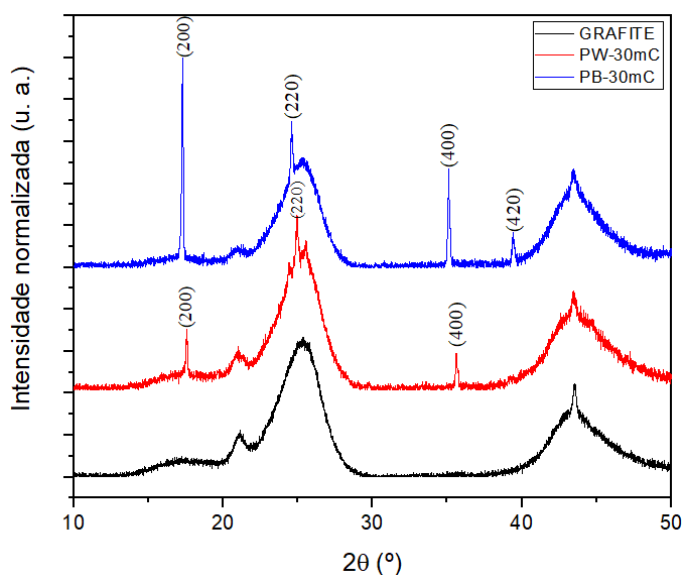


Figura 22 - Difratogramas de Raio-X das amostras como depositadas em grafite. Em vermelho PW, em azul PB e em preto o substrato de grafite.

6.3.4 Medidas de Espectroscopia Raman

Na Figura 23 são mostrados os resultados de espectroscopia Raman para a caracterização dos depósitos de PB e PW em grafite para carga depositada de 30 mC comprovando a formação das fases desejadas. Observa-se para o PB a presença dos modos vibracionais característicos divididos em duas regiões, de 200 a 600 cm^{-1} e de 2000 a 2300 cm^{-1} . Na região de baixos números de onda, o espectro exibe as vibrações entre os íons de ferro e os cianetos, isto é, ligações Fe-CN-Fe e Fe-C. Para números de onda maiores, são observados dois modos normais, centrados em 2092 e 2153 cm^{-1} , sendo o pico em 2153 cm^{-1} bem mais intenso, associados a modos vibracionais de estiramento dos ligantes CN coordenados a íons de ferro com diferentes estados de oxidação [85][86]. Para o PW são observados os modos vibracionais em baixos números de onda, e os picos em 2080, 2119 e 2153 cm^{-1} , sendo o pico em 2153 cm^{-1} o menos intenso. O pico em 2080 cm^{-1} reflete o modo vibracional do CN ligado a íons de ferro com valência 2⁺ (Fe^{2+} -CN- Fe^{2+}) [87–89].

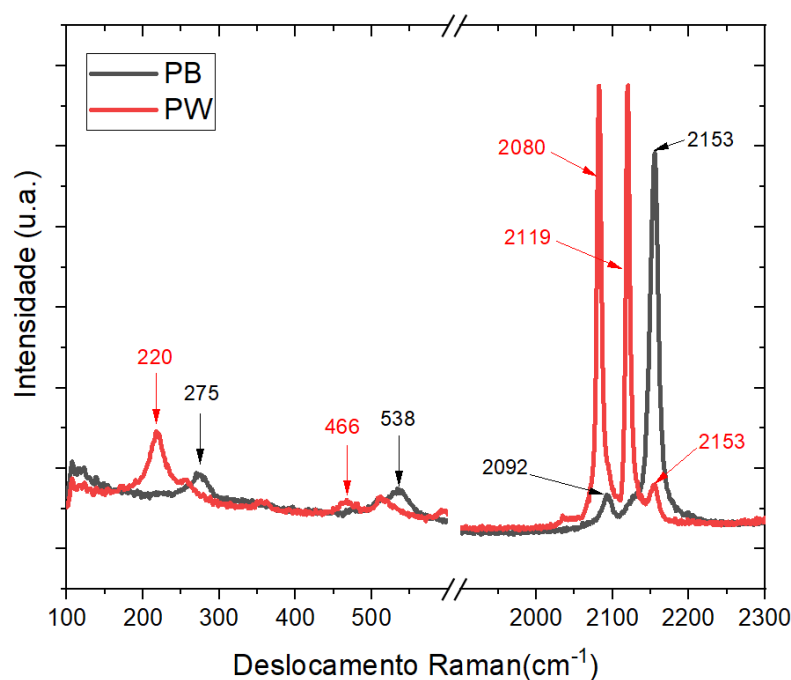


Figura 23 – Espectros Raman de PB e PW como depositados, crescidos com carga de 30 mC.

6.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Nesta seção de caracterização eletroquímica das amostras depositadas em grafite serão apresentados resultados de testes galvanostáticos (curvas de carga e descarga elétrica) resultantes da inserção/retirada de íons de potássio. Curvas que permitem determinar a capacidade de carga e a estabilidade dos eletrodos. É importante ressaltar que na curva de carga elétrica ocorre a descarga dos íons de intercalação e vice-versa, ou seja, na curva de descarga elétrica ocorre a carga dos íons, como será descrito a seguir.

6.4.1 Testes Galvanostáticos

Na Figura 24 é apresentada uma curva de descarga elétrica obtida em amostra de PB depositada com carga de 30 mC por cronopotenciometria, ou seja, medindo-se a variação do potencial ao ser aplicada uma corrente constante de 5 μA . Esta medida é realizada na célula eletroquímica de três eletrodos utilizando um eletrólito contendo 1M de KCl em meio aquoso, sendo aplicada uma corrente elétrica positiva (os elétrons fluem do contra-eletródo através do circuito externo para o eletródo de trabalho, promovendo as reações de redução no eletródo de trabalho). Observa-se uma queda no potencial nos instantes iniciais que é geralmente associada a alterações na dupla camada na interface eletrólito/eletródo. É um processo não-faradaico, isto é, que ocorre sem a transferência de elétrons. O plateau no potencial de $\sim 0,2 \text{ V}_{\text{SCE}}$ é devido a redução do Fe^{3+} ligado ao nitrogênio para Fe^{2+} com a inserção de K^+ para manter a neutralidade de cargas e a consequente conversão de PB para PW. O patamar continua até que cesse a intercalação de potássio no filme de PB, ou seja, até que cesse a conversão de PB em PW, com o potencial crescendo negativamente no estágio final para manter a corrente constante aplicada. Esta medida resulta em uma curva de descarga do eletródo e carga de íons de potássio, descrevendo o comportamento do potencial em função do tempo de aplicação da corrente. O carregamento do filme com íons de potássio pode ser facilmente calculado multiplicando-se a corrente pelo tempo. Para o filme de PB da Figura 24 foi aplicada uma corrente de 5 μA e a carga resultante é de 24 mC, 80% da carga nominal depositada. Resultado que confirmaria a eficiência de deposição estimada acima.

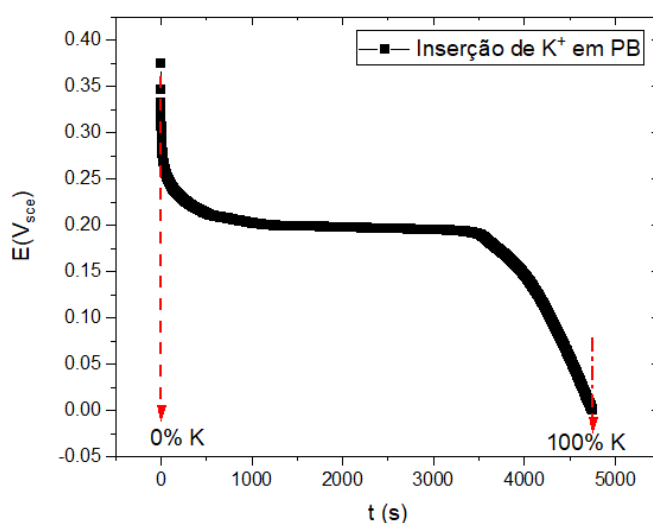


Figura 24 – Curva de descarga do eletrodo característica para filmes de PB crescidos em grafite. Neste caso para um filme crescido com carga de 30 mC e corrente aplicada no teste de descarga elétrica é de $-5 \mu A$.

Ao aplicarmos um corrente constante negativa de $5 \mu A$ na célula eletroquímica (elétrons fluindo do eletrodo de trabalho para o contra-eletrodo pelo circuito externo) no filme de PB que sofreu o processo de descarga da Figura 24, observa-se na Figura 25 o comportamento inverso característico do carregamento do eletrodo. Ou seja, o patamar no potencial de oxidação de $\sim 0,23 V_{sce}$ promove a carga elétrica do eletrodo com a consequente descarga de íons de potássio pela oxidação do Fe^{2+} ligado ao nitrogênio para Fe^{3+} e a transição de fase de PW para PB. Deste resultado se obtém que a carga envolvida no processo de carga do eletrodo é igual a 24mC indicando que ocorreu a completa remoção dos íons de potássio incorporados na etapa de descarga do eletrodo.

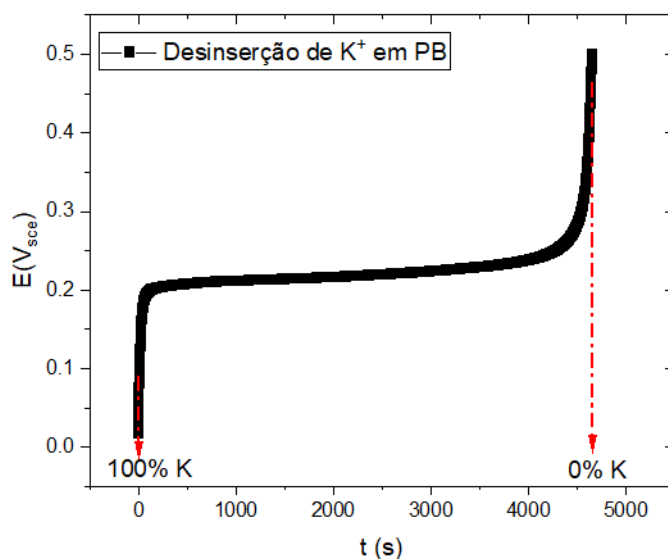


Figura 25 – Curva de carga do eletrodo característica de filmes de PB crescidos em grafite. Neste caso para um filme crescido com carga de 30 mC e corrente aplicada no teste de carga elétrica de 5 μ A.

Na Figura 26 é mostrado o resultado de uma amostra de PB (30 mC) submetida a 10 ciclos elétricos de carga e descarga com corrente aplicada de 5 μ A. Para os 10 ciclos utilizados constata-se que o eletrodo de PB permaneceu estável.

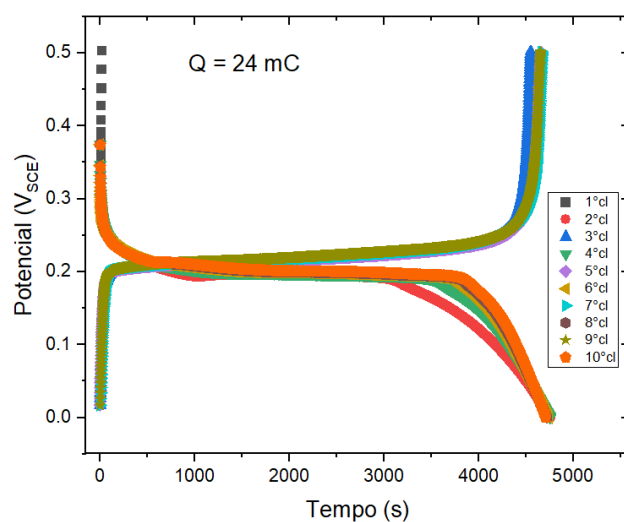


Figura 26 – Curvas de carga e descarga para amostra de PB (30 mC) submetida a 10 ciclos de carga e descarga para corrente aplicada de 5 μ A.

6.4.2 Técnica de titulação potencioestática intermitente (PITT)

Na técnica de titulação potencioestática intermitente (PITT), descrita na Seção 4.1, são aplicados pulsos de potencial escalonados no eletrodo de trabalho. Para o estudo do PB, os pulsos com degraus de 5 mV e duração de 600 s são aplicados em eletrólito contendo K e em intervalo de potencial contendo o potencial redox ($\sim 0,2 V_{SCE}$). Estes parâmetros foram determinados a partir de testes variando-se a duração dos pulsos e o passo do potencial escalonado visando obter resultados significativos a partir de experimentos com tempo total de medida otimizado. Com estes parâmetros as medidas de PITT levam em média 5 horas. Adicionalmente, tendo em vista que as amostras crescidas apresentam uma mistura das fases solúvel e insolúvel do PB, como descrito acima, antes das medidas PITT foram realizados 5 ciclos de carga e descarga elétrica para estabilizar a fase solúvel, conforme procedimento já estabelecido na literatura[90]. Tendo em vista que a última etapa do processo de ciclagem é uma descarga elétrica, a camada depositada a ser utilizada nas medidas PITT se encontra na fase PW.

A Figura 27 é o resultado de um experimento típico de PITT. O eletrodo de PB foi inserido em solução de 1M KCl em meio aquoso e foram aplicados pulsos de potencial (E) com duração de 600s, escalonados com passo de 0,0164 V_{SCE} , iniciando em 0,12 até 0,35 e retornando a 0,12 V_{SCE} . Conforme evidenciado na figura, a aplicação dos pulsos de potencial gera pulsos de corrente positivos na varredura anódica (0,12 – 0,35 V_{SCE}), com a desinserção de K^+ , e negativos na varredura catódica (0,35 – 0,12 V_{SCE}), com inserção de K^+ . Pode-se observar também que para potenciais próximos ao potencial redox ocorre um aumento da corrente resultante. As medidas PITT são fundamentais para este trabalho e serão analisadas na Seção 6.5.

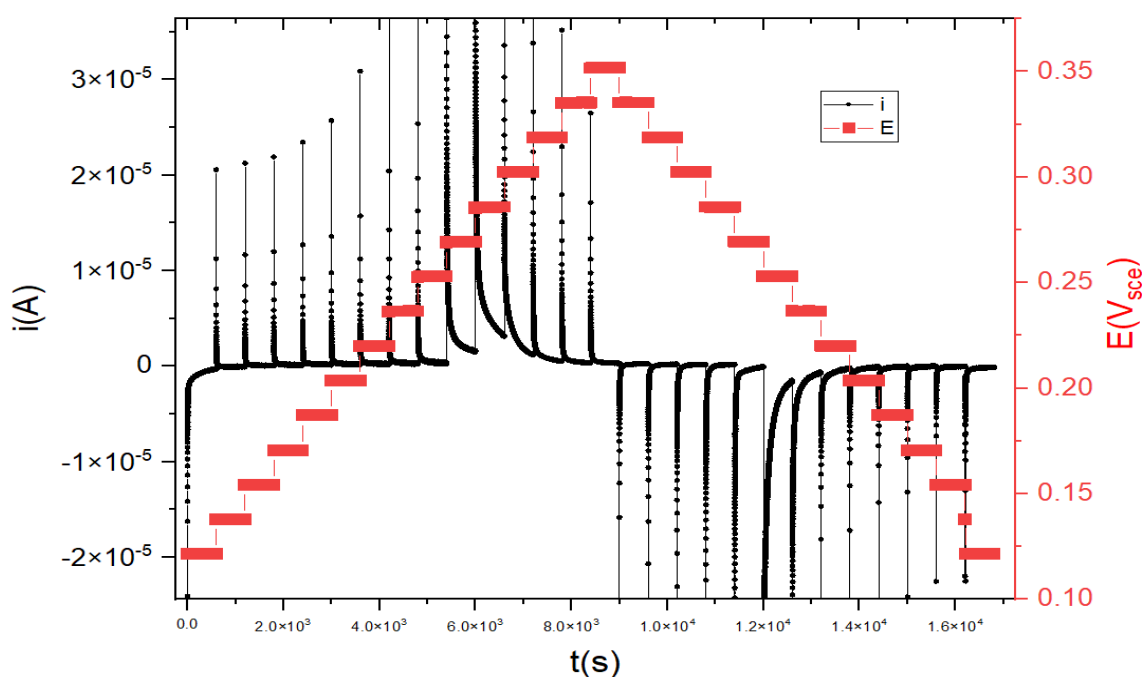


Figura 27 - Experimento de PITT com aplicação de potenciais escalonados, com passo de 0,0164 V, iniciando em 0,10 até 0,35 e retornando a 0,10 V_{SCE} . No eixo da direita é representado o potencial (E) e na esquerda a corrente (i) resultante dos pulsos, ambos em função do tempo. Medida realizada em amostra de PB crescida em 0,3 V_{SCE} e carga de 30 mC com uma área de 0,2cm².

6.5 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE

Nesta seção será determinado o coeficiente de difusão aparente para o íon intercalante potássio em eletrodos de PB. Conforme discutido na Seção 3.1.1 e ao longo da tese, o PB é um material que apresenta transporte concomitante de cargas positivas (íons intercalantes) e negativas (elétrons). Considerando este fato, a anotação “aparente” para o coeficiente de difusão significa que a difusão dos íons poderia estar sendo afetada pela difusão dos elétrons ou vice-versa, já que necessariamente estes dois processos têm que ocorrer para promover as reações redox e manter a neutralidade de cargas.

Vamos usar os pulsos de corrente obtidos nas medidas PITT para obter o coeficiente de difusão aparente de K^+ em PB. Conforme foi descrito nas Seções 3.4 e 4.1, o coeficiente de difusão aparente D_{ap} será calculado a partir dos transientes de corrente empregando o procedimento desenvolvido por Vorotyntsev et al. [21] que é baseado na equação teórica derivada por Montella [22,23] que leva em consideração as quedas ôhmicas e a cinética lenta no processo de inserção/desinserção de íons em eletrodos. Seguindo o procedimento da referência [21], cada pulso de corrente $i(t)$ resultante da medida PITT pode ser ajustado linearmente no domínio de tempos curtos ($t \ll \tau_d$) pela equação aproximada 3.13,

$$i(t) \cong Q[\Lambda^{-1} \tau_d + (\pi t \tau_d)^{1/2}]^{-1}, \quad \text{Eq 6.1}$$

onde Q a carga integrada, Λ é um parâmetro adimensional e τ_d é a constante de tempo de difusão. Para esta análise dos dados, as coordenadas do sistema utilizadas são $[i(t).t^{1/2}]^{-1}$ vs. $t^{1/2}$, sendo $b = (\pi \tau_d)^{1/2}/Q$ a intersecção da reta de ajuste com o eixo das ordenadas. Determinando-se então o valor de τ_d e conhecendo-se comprimento de difusão L_d calculado pela Eq. 5.1 considerando apenas a carga intercalada no para cada pulso de potencial do PITT, obtém-se o coeficiente de difusão aparente pela equação 3.8, $D_{ap} = L_d^2/\tau_d$.

Na Figura 28 são mostrados 2 transientes de corrente típicos resultantes de pulsos de potencial escolhidos para o potencial redox de 0,22 V_{SCE} da varredura anódica em a) e da catódica em b) durante a medida PITT para uma amostra de PB

crescida com uma carga de 30 mC (espessura ~ 1900 nm). Os demais transientes e seus respectivos potenciais são apresentados no Apêndice A. Como foi observado acima, o transiente é positivo na varredura anódica devido a reação de oxidação dos íons de Fe^{2+} ligados a N juntamente com a desinserção de K^+ e é negativo para a varredura catódica devido a reação de redução dos íons de Fe^{3+} ligados a N e a concomitante inserção de K^+ . Pela integração do transiente (a) se obtém a carga de inserção e do transiente (b) a carga de desinserção. Na mesma figura são apresentados os mesmos transientes nas coordenadas “recíprocas” $[i(t).t^{1/2}]^{-1}$ vs. $t^{-1/2}$ com o ajuste linear para o domínio de tempos curtos para determinação da intersecção com o eixo vertical.

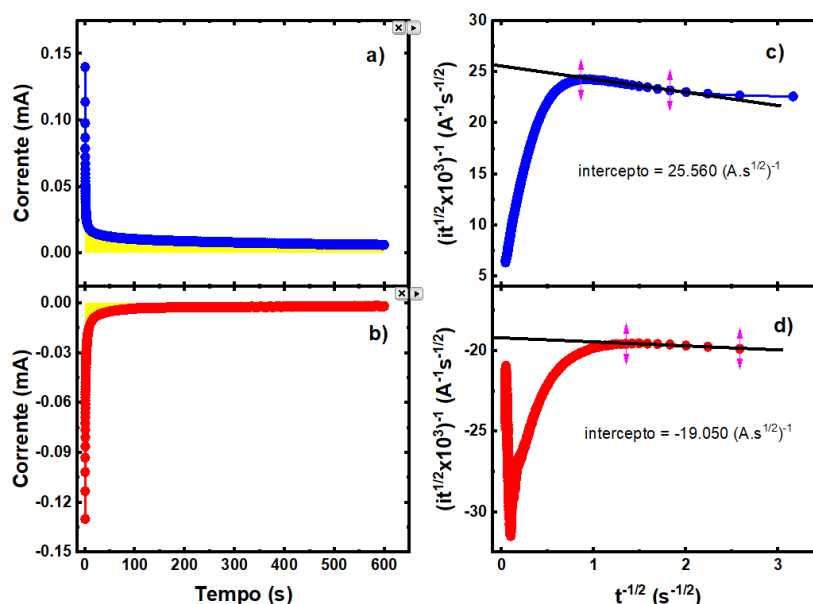


Figura 28 – Transientes de corrente para o pulso de potencial de 0,22 V_{SCE} na varredura anódica a) e na catódica b) durante a medida PITT. Em c) e em d) os mesmos transientes a) e b), respectivamente, representados em coordenadas “recíprocas” $[i(t).t^{1/2}]^{-1}$ vs. $t^{-1/2}$.

Da integração dos transientes de corrente obtém-se a carga devido a retirada ou inserção de K^+ nos pulsos aplicados das varreduras anódicas e catódicas da medida PITT, respectivamente. Na Figura 29 é apresentada a carga de inserção/desinserção de K^+ em função do potencial para a amostra de PB (30 mC). Como esperado, observa-se um comportamento semelhante aos voltamogramas da Figura 14, com um pico de redução em $\sim 0,17$ e um pico de oxidação em $\sim 0,22$ V_{SCE}. Desconsiderando reações que ocorram em paralelo, ou seja, somando-se apenas as cargas da região hachurada do gráfico, obtém-se 18,7 e 17,2 mC para os picos anódico e catódico, respectivamente. Resultado que indica que os parâmetros utilizados na medida PITT não levaram a uma troca total dos íons de potássio da amostra cuja carga de troca é de 24 mC, conforme determinado nas medidas de carga e descarga elétrica na Seção 6.4.1.

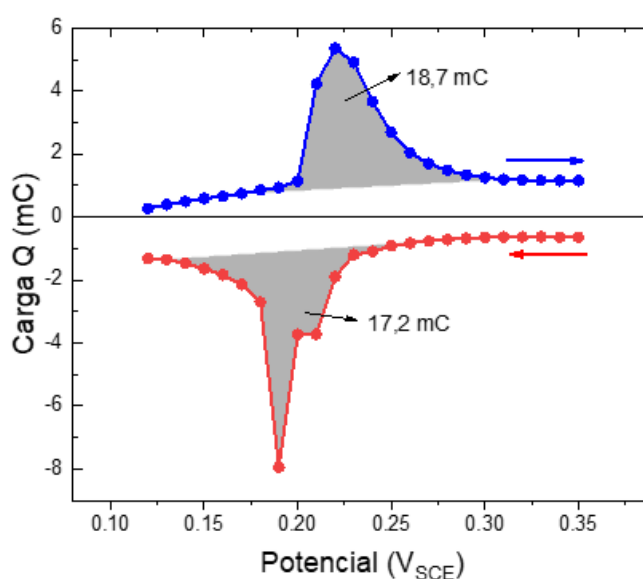


Figura 29 – Carga associada a cada transiente da mediada PITT em função do potencial aplicado de amostra de PB com carga de deposição de 30 mC (espessura de 1900 nm) para as varreduras catódica e anódica.

Dos transientes linearizados no domínio de tempos curtos obtêm-se os valores de b , intercepto no eixo y , apresentados na Figura 30 em função do potencial. Constata-se o deslocamento esperado para as curvas devido a reação de oxidação na varredura anódica e de redução na varredura catódica da medida PITT. Os valores do intercepto variam cerca de 2 ordens de magnitude com os menores valores ocorrendo na região redox.

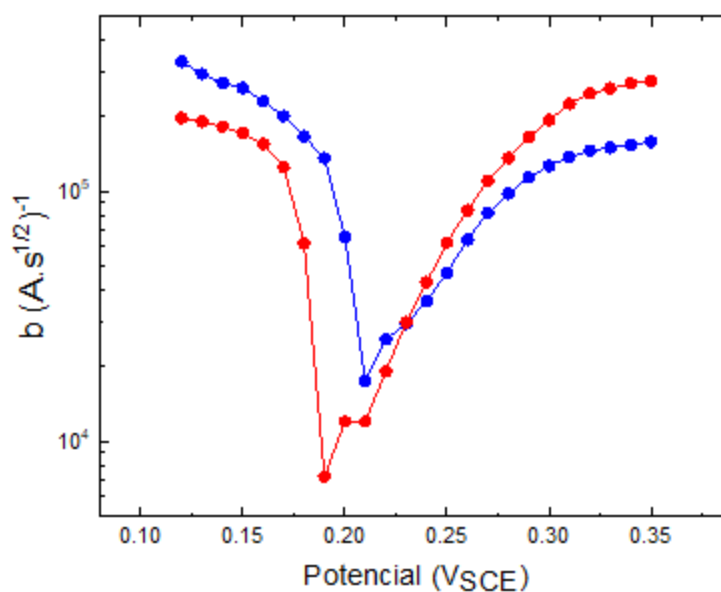


Figura 30 – Dependência do intercepto b da reta de ajuste dos transientes em função do potencial aplicado em cada pulso da medida PITT em amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm). Para a varredura catódica está sendo apresentado o módulo dos valores dos interceptos.

A partir dos interceptos e a carga para cada pulso, calcula-se a constante de tempo de difusão τ_d . Para a amostra de PB que está sendo considerada, a curva de variação de τ_d em função do potencial para a medida PITT é mostrada na Figura 31. Observa-se valores de τ_d variando cerca de 2 ordens de grandeza com os menores valores ocorrendo para potenciais na região das reações redox. Sabendo-se que $D_{ap} \propto 1/\tau_d$, este resultado indicaria que os maiores valores do coeficiente de difusão aparente devem ocorrer nesta região, isto é, potenciais no intervalo entre 0,15 e 0,27 V_{SCE}, englobando as reações catódicas e anódicas.

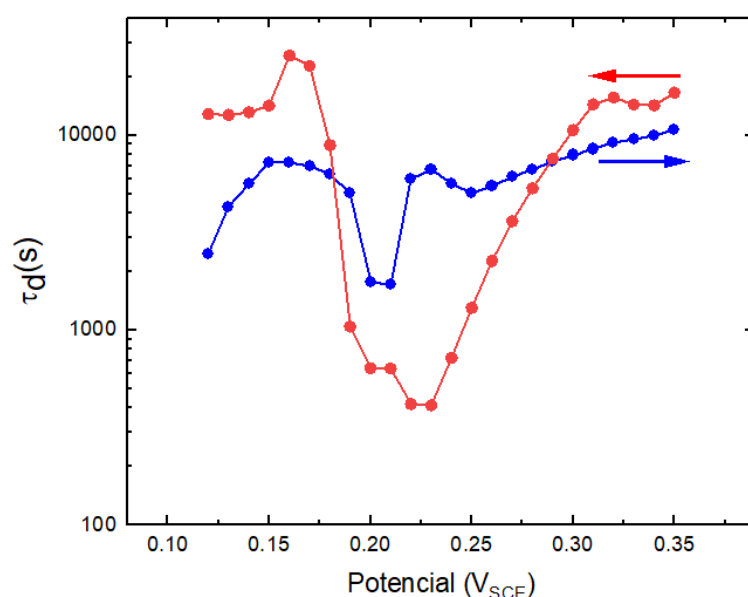


Figura 31 – Curva de variação da constante de tempo de difusão τ_d em função do potencial para cada pulso das varreduras catódicas e anódicas da medida PITT de amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm).

Para a determinação do coeficiente de difusão aparente resta calcular o comprimento de difusão L_d que pode ser obtido a partir da carga trocada em cada pulso da medida PITT sendo aplicada na Eq. 5.1 utilizada para o cálculo da espessura nominal dos filmes. Este procedimento para o cálculo de L_d é inédito, pois na literatura[91–94], para filmes eletrodepositados é utilizado L_d igual a espessura da camada depositada (nominal ou medida) para todos os pulsos aplicados. Ou seja, não é considerado o fato de que para cada pulso de potencial PITT a amostra estaria sendo convertida apenas parcialmente de PB para PW para pulsos catódicos ou de PW para PB para pulsos anódicos. Na Figura 32 é apresentada a dependência de L_d com o potencial calculada a partir das cargas da região hachurada dos picos da

Figura 29. Novamente ocorre a presença de picos deslocadas na região redox com comprimentos máximos de difusão de 350 e 530 nm para os picos anódico e catódico, respectivamente. Somando-se os comprimentos de difusão para cada pico obtém-se 1340 e 1460 nm para a profundidade máxima de desinserção e de inserção de íons, respectivamente, valores inferiores a espessura total da camada depositada de 1900 nm, confirmando que na medida PITT a amostra foi parcialmente reduzida ou oxidada.

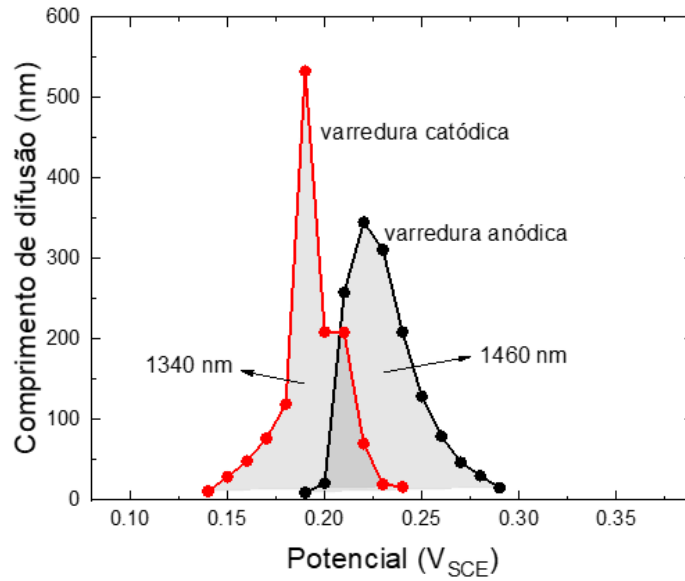


Figura 32 – Comprimento de difusão L_d em função do potencial aplicado em cada pulso das varreduras catódicas e anódicas da medida PITT da amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm).

De posse dos dados de L_d e τ_d pode-se calcular o coeficiente de difusão aparente de K^+ . No entanto, é importante ressaltar neste ponto que considerando a aproximação utilizada para calcular τ_d , ou seja, $\tau_d = (bQ)^2/\pi$, sendo b o intercepto no eixo das coordenadas, e L_d , calculado através da equação $L_d = (Qa^3N_A)/(MnFA)$, neste caso com $(M=4)$, obtém-se para D_{ap} ,

$$D_{ap} = \pi \frac{C}{b^2}, \quad \text{Eq 6.2}$$

onde $C = (a^3N_A/4nFA)^2 = 6,08 \times 10^9 \text{ nm}^2/\text{C}^2$ ou $6,08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{C}^2$. Ou seja, para a determinação de D_{ap} não é necessário conhecer o comprimento de difusão, bastando conhecer o valor do intercepto no eixo das coordenadas. Fato que não deixa de ser relevante, uma vez que a obtenção do comprimento de difusão normalmente não é

uma tarefa fácil, sendo utilizadas técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou mesmo a utilização da espessura total das camadas, como foi citado acima. As diferentes formas de obtenção de L_d são consideradas como um fator importante para explicar a dispersão existente na literatura para os valores de coeficiente de difusão aparente[93].

Na Figura 33 são apresentadas as curvas para o coeficiente de difusão aparente do K^+ calculado pela Eq. 6.2 em função do potencial aplicado para a amostra de PB cujas curvas de carga Q , intercepto b , constante de tempo de difusão τ_d e comprimento de difusão L_d foram apresentadas nas Figuras 29 a 32. Constata-se que na região redox os coeficientes de difusão são cerca de 3 ordens de magnitude superiores do que fora desta região, indicando que a difusão de K^+ estaria ocorrendo majoritariamente nestes potenciais com valores variando na faixa de 10^{-15} a 10^{-12} cm^2/s . Novamente se observa que as curvas catódica e anódica estão deslocadas, como esperado, e que o processo de difusão K^+ estaria ocorrendo principalmente no potencial de oxidação e redução dos íons de ferro.

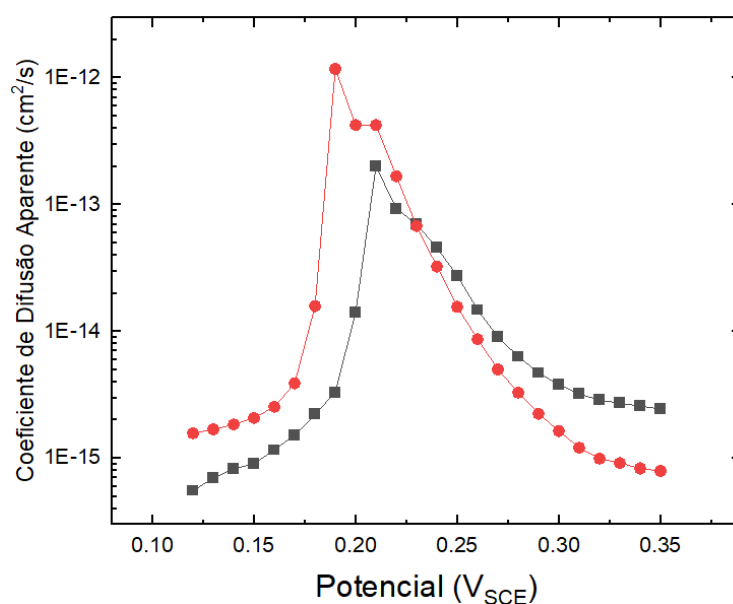


Figura 33 – Coeficiente de difusão aparente calculado a partir dos interceptos com o eixo das coordenadas para a medida PITT da amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm).

Para entender o comportamento dos transientes da medida PITT para potenciais na região do potencial redox, apresentamos na Figura 34 sequências de transientes em função $t^{-1/2}$. Para potenciais que promovem a inserção de K^+ , Figura

34a), à medida que o potencial se aproxima de 0,22 V_{SCE} observa-se que o ajuste linear no domínio de tempos curtos tende a passar pela origem. O mesmo comportamento é verificado para potenciais que promovem a desinserção, Figura 34b). Gráficos de $i(t)$ vs. $t^{-1/2}$, como o da Figura 34, permitem avaliar se o processo difusivo é regido pela equação de Cottrell ($I_{Cottrell} = Q/(\pi\tau_d t)^{1/2}$). Na figura, os transientes para potenciais no intervalo redox e no domínio de tempos curtos podem ser ajustados por retas que passam pela origem, confirmando a aplicação da lei de Cottrell. A constante de tempo de difusão pode ser então obtida pela equação $\tau_d = Q/m\pi$, sendo m a declividade da reta de ajuste. Como Q e L_d já foram determinados acima, pode-se calcular o coeficiente de difusão pela expressão $D_{ap} = L_d^2/\tau_d$. Para o potencial de 0,22 V_{SCE}, são obtidos os coeficientes de difusão aparente de $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (anódico) e $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (catódico), sendo muito próximos dos obtidos acima (Figura 33) para estes potenciais de $9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ (anódico) e $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (catódico). Estes resultados indicam que o transporte de carga está sendo controlado por difusão e que na região redox não seria necessário empregar o tratamento desenvolvido por Montella [22,95], descrito na Seção 3.4, que leva em consideração a queda ôhmica no eletrodo e a cinética lenta de troca de carga na interface.

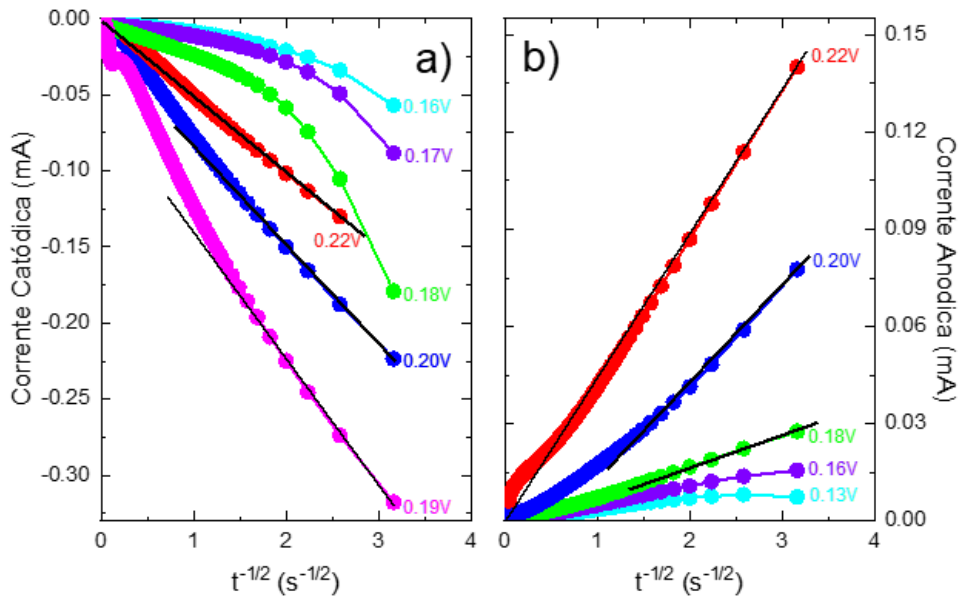


Figura 34 – Sequência de transientes de corrente em função de $t^{-1/2}$ para pulsos de tensão aplicados na medida PITT nas varreduras a) catódica e b) anódica para a amostra de PB com carga depositada de 30 mC (espessura de 1900 nm).

Os resultados da Figura 33 indicam um aumento significativo no transporte de carga para potenciais aplicados no intervalo redox. Para sustentar esta observação foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), técnica descrita na Seção 4.2. Na Figura 35 (a) é apresentado gráfico 3D de Bode (módulo da impedância Z vs. frequência em função do potencial). Foram aplicados potenciais no intervalo de 0 a 0,5 V_{SCE} , com passo de 0,05 V_{SCE} , e frequências de 0,1 Hz até 1 kHz. Constata-se que o módulo de Z cresce com a frequência e depende do potencial aplicado. No intervalo redox a impedância cresce mais lentamente com a frequência, indicando uma alteração na condutividade elétrica. Para determinar a condutividade elétrica em função do potencial foram utilizados 2 circuitos Randles, inseridos na Figura 35 (b), para representar o sistema na simulação dos espectros de impedância, um para a região fora e outro dentro do intervalo redox. Na Figura 36 são apresentados espectros representativos para potenciais antes (0,05 V_{SCE}), no intervalo redox (0,20 V_{SCE}) e depois (0,45 V_{SCE}) com a simulação os respectivos ajustes sendo determinados valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}) de 15,3k, 14,5 e 36 Ω , respectivamente. A partir dos valores obtidos dos ajustes das curvas de Z vs. frequência determina-se a condutividade $\sigma = 1/\rho$, onde $\rho = R_{ct}L/A$, sendo L a espessura dos filmes e A a área do eletrodo. Constata-se na Figura 35 que a condutividade elétrica aumenta cerca de duas ordens de grandeza no intervalo redox, em concordância com o aumento do coeficiente de difusão aparente observado na Figura 33 que é associado ao transporte de cátions. O gráfico de Bode da Figura 35 (a) é muito semelhante ao obtido por García-Jareño et. al. [91], no entanto, no trabalho destes autores não foi determinada a condutividade elétrica. Na literatura há poucos resultados de medidas da condutividade elétrica do PB, Xidis e Neff[96] obtiveram $\sigma = 5 \times 10^{-7} S/cm$ a partir da declividade de curvas $i - V$ em amostras eletrodepositadas e Yuan et al.[97] $\sigma = 1.18 \times 10^{-7} S/cm$ em medidas com o método de 4 pontas em amostras crescidas por codeposição química, valores que estão cerca de 3 ordens de grandeza abaixo dos observados no gráfico da Figura 35 (b) na região redox. Estes resultados da literatura foram obtidos de medidas no estado sólido, portanto, não refletem a condutividade elétrica que estaria ocorrendo em medidas em células eletroquímicas que permitem explorar o transporte de carga no intervalo redox.

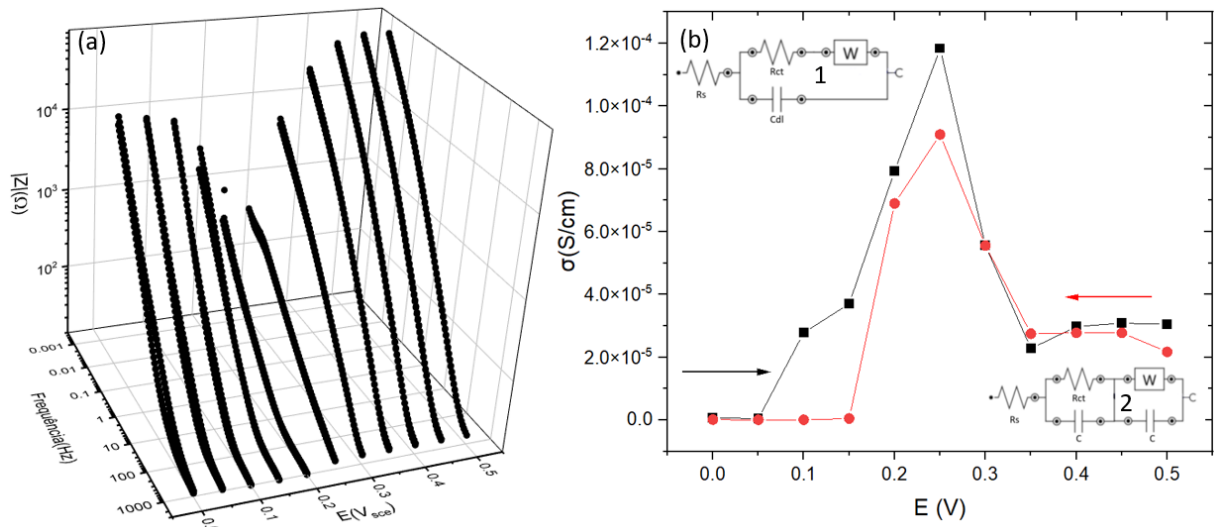


Figura 35 - Para a amostra de PB (30 mC), em a) gráfico 3D de Bode, módulo da impedância vs. frequência em função do potencial. Potenciais no intervalo de 0 a 0,5 V_{SCE} , com passo de 0,05 V_{SCE} , e frequências de 0,1 Hz até 1 kHz. Em (b) condutividade calculada a partir do ajuste das curvas pelo circuito equivalente. São apresentados os circuitos Randles equivalentes empregados na simulação dos espectros. Circuito 1 para o ajuste no intervalo redox e circuito 2 fora deste intervalo, com W = impedância de Warburg, R_{ct} = resistência de transferência de carga, R_s = resistência da solução, C_{dl} = capacitância da dupla camada e C = capacitância de carga residual.

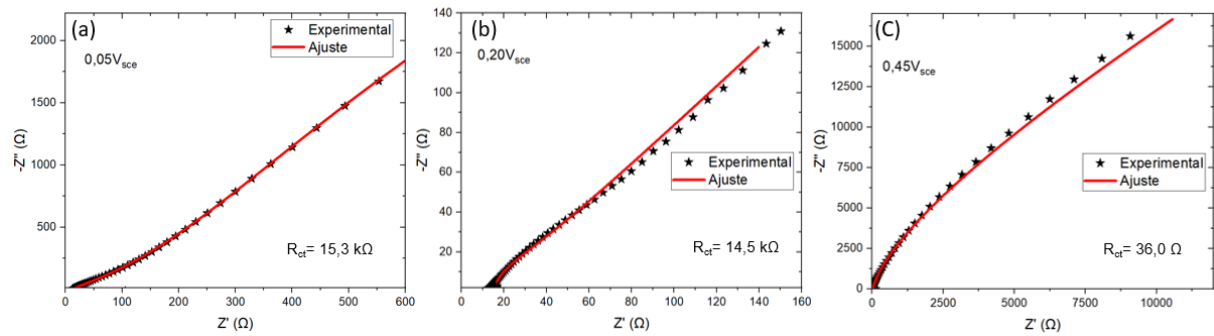


Figura 36 Espectros de impedância eletroquímica para os potenciais de (a) 0,05, (b) 0,20 e (c) 0,45 V_{SCE} com respectivos ajustes empregando os circuitos equivalentes Randles apresentados na Figura 35 (b).

Para confirmar que os resultados descritos acima também ocorrem para amostras de PW foram realizadas medidas PITT em amostras crescidas no potencial de 0,1 V_{sce} com carga de 30 mC. Na Figura 37 são apresentados em (a) a carga associada a cada pulso de tensão aplicado e em (b) o coeficiente de difusão aparente. Estão representados apenas os pontos na região do intervalo redox e o passo de tensão é de 50 mV. Estas grandezas seguem o comportamento observado para as amostras de PB. Devido ao fato de que a espessura do PW é a metade do filme de PB, para a mesma carga depositada, as cargas medidas são cerca de 50 % inferiores. Os coeficientes de difusão aparente para o PW, quantidades que a priori não deveria depender da espessura, apresentaram uma variação significativa em relação ao PB apenas para a varredura catódica.

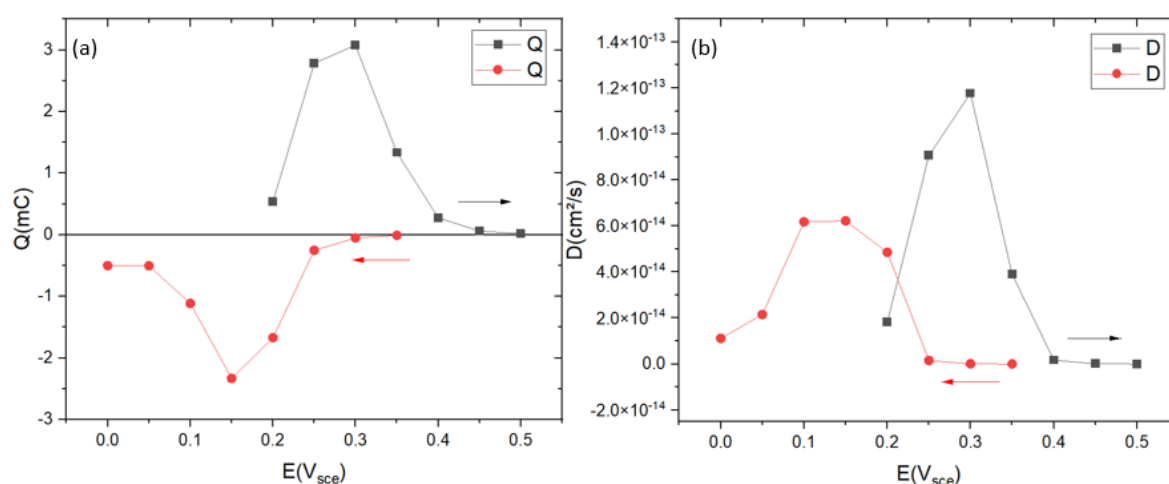


Figura 37 – (a) Comportamento da carga e (b) do coeficiente de difusão aparente em função do potencial para amostra de PW estabilizada com 5 ciclos de carga e descarga.

Para a condutividade elétrica do PW, obtida a partir de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, observa-se um comportamento semelhante as amostras de PB. No gráfico de Bode 3D da Figura 38 (a), a impedância Z , para a mesma frequência, possui valores inferiores para potenciais na região redox. Da simulação dos espectros com os circuitos Randles inseridos na Figura 35 (b) obtém-se a resistência de troca de carga R_{ct} e, conseqüentemente, a condutividade elétrica mostrada na Figura 38 (b). Novamente é observado um aumento de 2 ordens de grandeza na condutividade elétrica na região redox com valores muito próximos aos obtidos para filmes de PB.

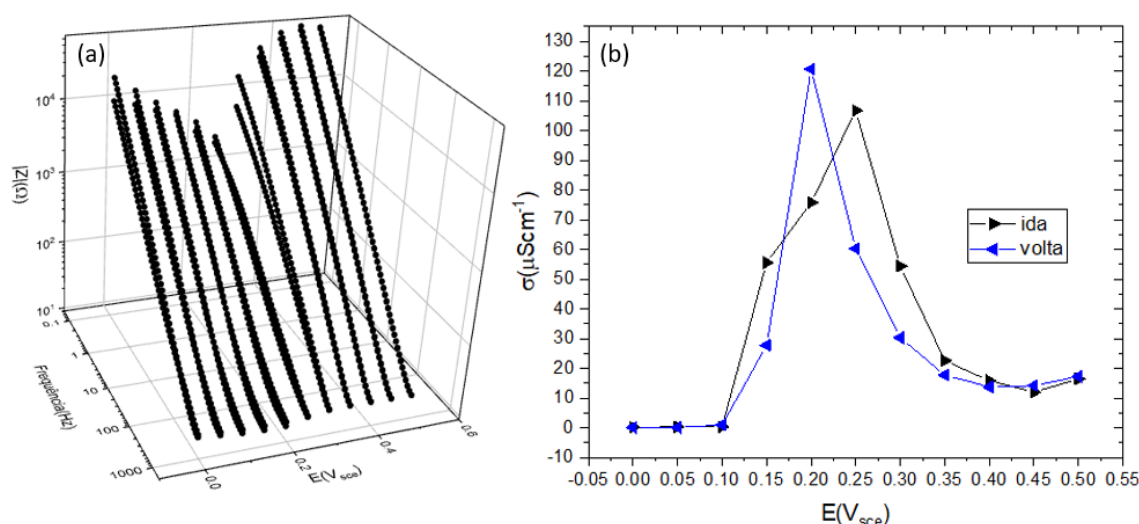


Figura 38 - Para a amostra de PW (30 mC), em (a) gráfico de Bode em função do potencial aplicado. Em (b) condutividade calculada pelos ajustes empregando os circuitos de Randles equivalentes apresentados na Figura 35 (b). Sendo o circuito 2 para pontos fora da região redox e 1 na região redox.

6.6 CARACTERIZAÇÕES ADICIONAIS PARA CONFIRMAR A ESTABILIDADE DOS DEPÓSITOS APÓS AS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Para garantir que as medidas eletroquímicas foram realizadas em amostras estáveis, após cada medida foram realizadas caracterizações com as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, raios-X e espectroscopia Raman.

Na Figura 39 são apresentadas imagens de MEV com magnificações de 5.000X e 30.000X de amostras de PB em (a) e (b) e de PW em (c) e (d), submetidas as análises eletroquímicas (teste de carga e descarga elétrica e medidas PITT e EIS). Após estas análises constata-se que a morfologia inicial dos depósitos foi preservada indicando uma estrutura mecânica robusta e resistente à degradação.

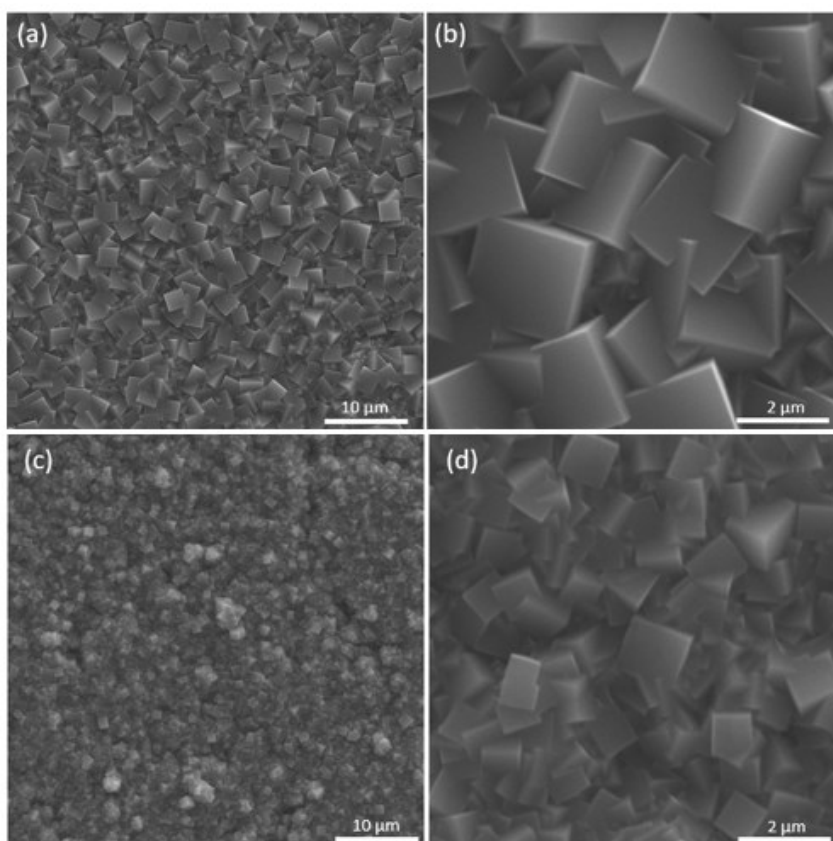


Figura 39 - Imagens de SEM de filmes de PB (0,3 V_{SCE} e 30 mC) em (a) e (b). E para PW (0,1 V_{SCE} e 30 mC) em (c) e (d). Ambos, após as análises eletroquímicas. Magnificações de 5.000X em (a) e (c) e 30.000X em (b) e (d).

Na Figura 40 são apresentados difratogramas de raios X de amostras de PB em (a) e de PW em (b) que foram submetidas as análises eletroquímicas. Nesta figura, para comparação, foram incluídos os difratogramas antes dos testes eletroquímicos. Nestes resultados não se observa alterações significativas nos difratogramas como novos picos ou alargamento dos mesmos confirmando que a estrutura cristalina do material se manteve estável durante as etapas de retirada e inserção íons.

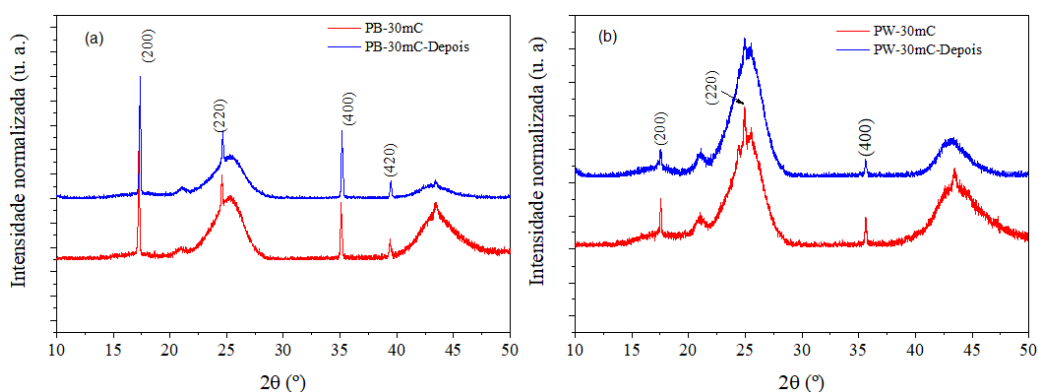


Figura 40 - Difratogramas de Raio-X de filmes de PB (0,3 V_{SCE} e 30 mC) em (a) e PW (0,1 V_{SCE} e 30 mC) em (b) antes e após as análises eletroquímicas.

Na Figura 41 são apresentados espectros Raman de amostras de PB e PW após testes de carga e descarga. São incluídos também os espectros das amostras antes destes testes. Quando se realiza o procedimento de descarga elétrica com corrente constante de $-5 \mu A$ na amostra de PB, Figura 41 (a), procedimento que favorece a inserção de íons de K, observa-se o deslocamento do pico em 2153 cm^{-1} e o desaparecimento do pico em 2092 cm^{-1} , característicos do PB, e o surgimento do pico característico do PW em 2119 cm^{-1} e quando se realiza o teste de carga elétrica com corrente constante de $+5 \mu A$ o espectro característico do PB é recuperado. Resultados que confirmam as transições de fase $PB \leftrightarrow PW$ esperadas.

Para o PW, Figura 41 (b), a corrente de $-5 \mu A$, leva ao aumento do pico em 2153 cm^{-1} devido a retirada de potássio e a transformação parcial de PW em PB. Para o teste com corrente de $+5 \mu A$, constata-se um aumento significativo do pico em 2153 cm^{-1} , sendo preservados os picos característicos do PW em 2119 e 2080 cm^{-1} . Comportamento não esperado, pois, a inserção de K^+ deveria resultar na recuperação do espectro observado para a amostra como depositada, ou seja, sem o pico 2153 cm^{-1} . Para o PW observa-se que as correntes aplicadas não levaram a uma

transformação total da fase inicial e para a corrente de carga elétrica positiva, o aumento do pico em 2153 cm^{-1} poderia indicar a fase PW formada em potenciais mais negativos em que este pico aparece, conforme observado na referência [24].

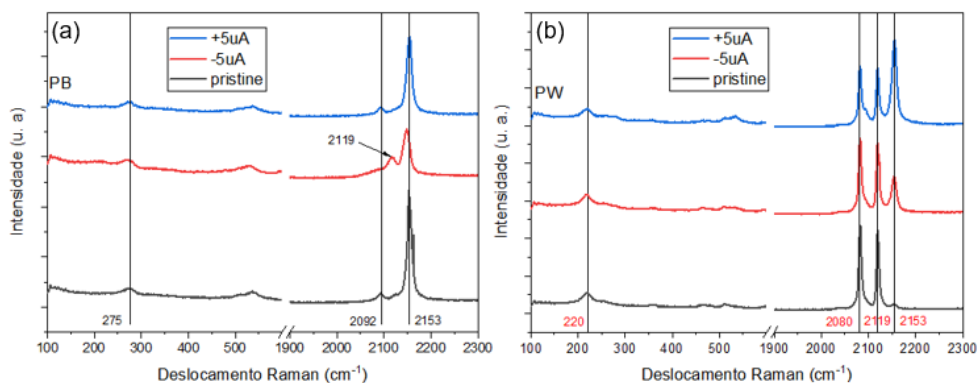


Figura 41 – Espectros Raman de filmes de PB (0,3 V_{SCE} e 30 mC) em a) e PW (0,1 V_{SCE} e 30 mC) em b) antes e após testes de carga e descarga.

6.7 DISCUSSÃO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos com ênfase para a determinação do coeficiente de difusão aparente dos íons de potássio.

Foram crescidos filmes PB e PW em substratos de grafite, sendo obtidos resultados semelhantes aos já conhecidos para filmes crescidos em Au, com as vantagens do grafite ser i) um material de custo reduzido, ii) não exige a etapa usual de evaporação sequencial de Cr (para melhorar a aderência) e de Au em substratos de vidro ou Si e iii) promove uma excelente aderência dos filmes com o substrato, mesmo após as etapas de caracterização eletroquímica. Os filmes de PB e PW são compactos com grãos grandes, da ordem de microns, e apresentaram as propriedades características destes materiais, como intercalação de íons, e a estabilidade estrutural e morfológica necessária para os testes eletroquímicos realizados e certamente para aplicações em baterias.

A determinação do coeficiente de difusão de metais alcalinos em Azul da Prússia é uma etapa fundamental para o desenvolvimento das baterias sustentáveis. Na literatura existe uma dispersão muito grande nos valores encontrados por diferentes razões: materiais produzidos por diferentes técnicas químicas ou eletroquímicas, com diferentes formas (filmes ou particulados) e iii) diferentes

procedimentos para determinação do comprimento de difusão. No entanto, antes de discutirmos os coeficientes de difusão obtidos é relevante tecer considerações sobre o fato de que o PB é um material com dois mecanismos distintos de condução elétrica, por íons e por elétrons, que ocorrem em paralelo.

O PB é um material de valência mista possuindo sítios fixos de Fe com valências diferentes e ativos para reações de oxiredução (redox). Na transformação de fase PB $\leftrightarrow$ PW, explorada nesta tese, apenas os íons de ferro ligados a nitrogênio sofrem reações redox. Os íons de ferro ligados a carbono se reduzem ou se oxidam na transição PB $\leftrightarrow$ PY (amarelo da Prússia, fase oxidada do PB). Quando imerso em um eletrólito contendo íons intercalantes, cada adição ou remoção de um elétron de sítios ativos pela aplicação de um potencial externo é sempre acompanhada pela compensação de carga por um íon entrando ou saindo do eletrólito na interface eletrólito/PB[90,98–100]. Pensando pelo lado dos íons, para a entrada/saída de um íon de metal alcalino na rede cristalina do PB é sempre necessária a mudança de valência de um íon de metal de transição para que se mantenha a neutralidade de carga. Como ambos os mecanismos de condução ocorrem obrigatoriamente em paralelo é de fundamental importância identificar qual deles é o limitante no transporte de cargas.

Iniciando pela análise do transporte eletrônico. A partir de medidas elétricas, $i - V$ e 4-pontas, o PB é considerado um material isolante, apresentando condutividade da ordem de $10^{-7} S/cm$, conforme referenciado acima. No entanto, em potenciais próximos ao potencial redox é esperado para este material que surja o mecanismo de transporte de elétrons por saltos (*hopping*), que estaria associado com aumentos observados na corrente elétrica e nos coeficientes de difusão iônica nestes potenciais [91,101,102]. Aumento na condutividade elétrica no intervalo redox é comumente observada em polímeros, sendo denominada por Pickup et. al.[103] de condutividade redox, recentemente demonstrada experimentalmente em estruturas metal-orgânicas (MOFS)[104]. A condutividade redox é nula quando o material está totalmente oxidado ou reduzido e é máxima quando a população de sítios redutores ou oxidantes é igual a 50 %. Chaveando-se o potencial aplicado entre valores dentro e fora do intervalo redox pode-se chavear a condutividade do material entre os regimes isolante e condutor/semicondutor, permitido o controle do transporte de carga

por estímulos externos. Nas Figuras 35 (b) e 38 (b) foram apresentados resultados de medidas da condutividade redox com um valor de pico de $\sim 1.2 \times 10^{-4}$ S/cm, 3 ordens de grandeza em relação aos dados da literatura para a condutividade elétrica normal (medida no estado sólido). Nestas figuras pode-se observar que para potenciais mais positivos que o intervalo redox a condutividade se mantém com valores significativamente reduzidos, indicando que alguma reação redox adicional estaria acontecendo para estes potenciais, conforme será discutido abaixo.

Ainda sobre a condutividade redox, é relevante descrever o mecanismo de condução por saltos. Como o aumento de condutividade no intervalo redox não pode ser explicado pela existência de bandas de condução, o mecanismo alternativo é por “*hopping*”. Neste mecanismo ocorre a troca de elétrons entre sítios discretos próximos e em diferentes estados de oxidação, característica peculiar de materiais de valência mista. Na literatura é assumido que o mecanismo de transporte de elétrons em PBAs é por saltos, mesmo sabendo-se que existem poucos trabalhos realizados sobre este assunto nestes materiais[105–108]. Para o PB, em transições de fase entre PB e PW, os sítios fixos eletroativos são os ocupados por íons de Fe, que assumem as valências 2^+ ou 3^+ , ligados a átomos de N. A menor distância entre estes íons é de $\sim 7,2$ Å, valor muito próximo ao encontrado para a distância de salto na temperatura de 303 K por Nawar e Alzharani [108]. Por outro lado, não há na literatura medidas da condutividade redox em PBAs, o que existente são medidas elétricas para a condutividade elétrica normal. No entanto, Kulesza e Galus[102] mostraram que para a transformação de fase $PB \leftrightarrow PY$ a corrente de pico catódica em voltamogramas realizados no estado sólido (sem a presença de eletrólito) em função da fração de sítios de Fe ligados a C é máxima para frações iguais de Fe^{3+} e Fe^{2+} , resultado que corrobora com a premissa de que a condutividade elétrica aumenta no intervalo redox.

É preciso ainda discutir se o mecanismo de condução dos elétrons via *hopping* estaria limitando o transporte de cargas. Resultados obtidos por Feldman and Murray [101] mostraram que a taxa de transporte de elétrons seria insensível a natureza do íon intercalante, assumindo então que o transporte eletrônico seria o fator limitante determinaram o coeficiente de difusão de elétrons $D_e = 2,9 \times 10^{-8} cm^2/s$ que é relativamente elevado. No entanto, como será descrito a seguir, é considerado na literatura que a taxa de difusão dos íons no PB menor que a de elétrons sendo, portanto, o fator limitante.

Considerando agora o transporte de íons no PB. Será analisada a difusão no PB a partir de medidas eletroquímicas realizadas em eletrólitos contendo íons de metais alcalinos. A taxa de difusão de íons pode ser dependente da taxa de transporte iônico no eletrólito ou da taxa de incorporação de íons na interface eletrodo/eletrólito. Kim et al. [109], utilizando a técnica de eletrogravimetria AC, que permite obter simultaneamente o espectro de impedância e a função de transferência massa-potencial ($\Delta m/\Delta E$), concluíram que a cinética de redução e oxidação do PB é limitada pela transferência de K^+ na interface eletrodo/eletrólito. Observaram também que a taxa de transferência iônica cresce na vizinhança do potencial redox da conversão $PB \leftrightarrow PW$. Outros resultados em favor do controle pelo transporte iônico baseiam-se em medidas puramente eletroquímicas, isto é, pela análise de curvas voltamétricas normalizadas pela taxa de varredura[110,111], pela forma das curvas voltamétricas[111], e pelo emprego da equação de Randles-Ševčík descrita na Seção 4.3 e que descreve a dependência da corrente de pico (i_p) em voltamogramas em função da raiz quadrada da taxa de varredura v do potencial aplicado [94].

Para avaliar o controle por difusão iônica em nossas amostras realizamos voltamogramas cíclicos para diferentes taxas de varredura. Na Figura 42 (a) são apresentados voltamogramas de intercalação para amostra de PB (30 mC) com diferentes taxas de varredura em eletrólito de 1 M KCl. A assimetria dos picos com cauda decaindo após o máximo, principalmente na varredura anódica, e aumento da separação entre picos com a taxa de varredura são características esperadas para sistemas com limitação por transporte de íons no eletrodo[110,112]. Na Figura 42 (b) a corrente dos voltamogramas cíclicos foi normalizada pela taxa de varredura para avaliar o coeficiente diferencial da carga elétrica pelo potencial ($i(t)/v \sim \Delta Q/\Delta E$). Observa-se a inversão na intensidade dos picos esperada para processos com controle por difusão dos íons intercalantes[110]. Os dados da Figura 42 (a) permitem ainda uma avaliação extra pela análise da corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura, como apresentado na Figura 42 (c). Apenas para as varreduras mais lentas a corrente de pico não segue o comportamento descrito pela equação de Randles-Ševčík deixando de ser proporcional a raiz quadrada da taxa de varredura. A ordenada na origem das retas não passa pela origem, devido a um possível deslocamento de potencial (*offset*) no potenciostato ou a presença de

correntes capacitivas[112]. Na Figura 42 (d) são apresentados os coeficientes de difusão aparente calculados a partir da equação de Randles-Ševčík. Constata-se valores muito superiores ao obtidos pela técnica PITT apresentados Figura 33. Uma possível explicação para esta disparidade entre os valores seria o fato de que a equação de Randles-Ševčík foi derivada assumindo sistemas reversíveis com a difusão dos reagentes em direção a uma superfície plana e dos produtos para longe dessa superfície com o próprio reagente sendo reduzido ou oxidado na fase líquida. No caso do PB estaria ocorrendo a inserção/desinserção dos íons e a difusão destes na rede cristalina como contra-íons para manter a neutralidade e a reação redox ocorrendo no interior do cristal (fase sólida) em sítios ativos. Ainda, para o cálculo do coeficiente de difusão pela equação Randles-Ševčík é utilizada a concentração dos íons intercalantes no eletrólito. Uma possível correção no cálculo dos coeficientes de difusão, realizada por Kahlert et. al.[113] foi a utilização da concentração de sítios redox no volume do eletrodo. Na Figura 42 (c) são apresentados os coeficientes para ambas as concentrações, a correção para a concentração do eletrólito reduziu significativamente a magnitude dos coeficientes de difusão, mesmo assim ficaram 1 a 2 ordens de grandeza superiores as medidas PITT.

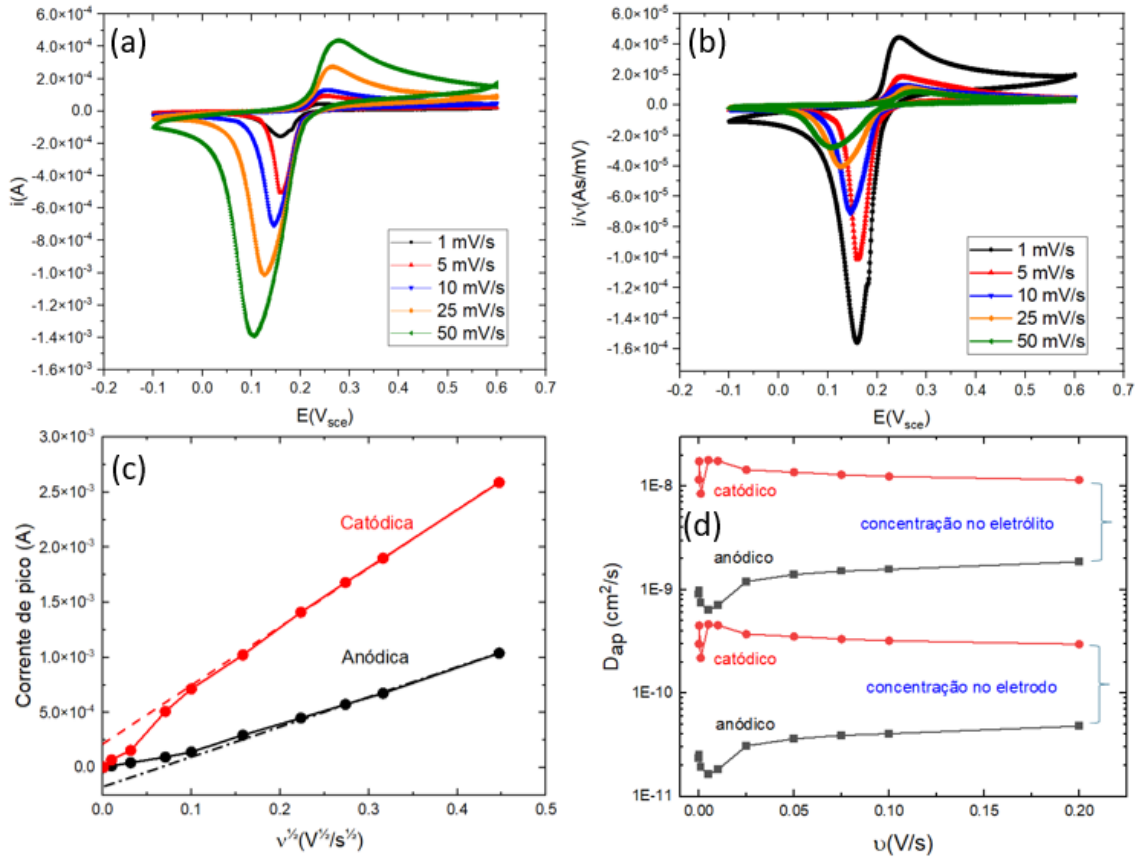


Figura 42 – (a) Voltamogramas de intercalação para uma amostra de PB (30 mC) obtidos com diferentes taxas de varredura. (b) Voltamogramas com a corrente elétrica normalizada pela taxa de varredura. (c) Correntes de pico catódica e anódica (módulo) em função da raiz quadrada da taxa de varredura. (d) Coeficientes de difusão aparente calculados a partir da equação de Randles-Ševčík.

Considerando então que no PB a difusão de K^+ é o fator limitante, restam ainda algumas considerações sobre os valores obtidos para os coeficientes de difusão aparente na faixa de 10^{-15} a 10^{-12} cm^2/s para as amostras eletrodepositadas e no intervalo redox de 0,15 a 0,35 V_{SCE} . Na literatura em geral, os coeficientes de difusão são apresentados em função do potencial sem mencionar a possível dependência com o potencial redox e para amostras na forma de partículas ou filmes, empregando técnicas de análise diferentes e para PBAs com elementos de intercalação diferentes (Na^+ e K^+). Os valores variam na faixa entre 10^{-8} e 10^{-11} cm^2/s , conforme levantamento realizado na referência[93]. Neste trabalho, Komayko et. al. realizando medidas EIS e PITT em filmes eletrodepositados e em amostras preparadas por codeposição química obtiveram coeficientes de difusão na faixa entre 2×10^{-14} e 5×10^{-12} cm^2/s , valores semelhantes aos obtidos nesta tese.

Um ponto relevante e que precisa ser melhor descrito é a dependência do coeficiente de difusão em função do potencial aplicado nas medidas eletroquímicas, isto é, nas medidas realizadas em que a reação redox dos sítios ativos é acoplada ao transporte iônico e eletrônico. Trabalhos anteriores a esta tese observaram a dependência do coeficiente de difusão com um pico no potencial redox com convexidade para cima ou concavidade para baixo [91,92,94,101,102], com coeficientes dentro da faixa entre 10^{-11} e 10^{-8} cm^2/s , faixa muito acima dos valores encontrados nesta tese. Foram também observados em 3 casos coeficientes de difusão com concavidade do pico para baixo com valores entre 10^{-9} e 10^{-8} cm^2/s [114] e 10^{-15} e 10^{-12} cm^2/s [93,111], no entanto, nestes trabalhos as camadas de PB possuem uma estrutura nanoparticulada ou microfissuras.

A condutividade redox é bem descrita para polímeros e MOFs[115,116], sendo o conceito condizente com a expectativa, isto é, de se esperar um aumento da condutividade elétrica para potenciais que favorecem as reações de redução ou oxidação dos sítios ativos presentes no material, justificando o aumento do transporte de cargas. Na Figura 43 são apresentadas esquematicamente as concentrações dos sítios oxidados e reduzidos em a) e a condutividade redox em b) em função do potencial aplicado. Para potenciais mais negativos os sítios ativos estão totalmente reduzidos e para potenciais mais positivos estão totalmente oxidados. No potencial redox as concentrações são iguais em 50% e a condutividade, com a forma de sino, é máxima. Como afirmado anteriormente, na literatura não há resultados para a

condutividade redox em PBAs. Nas Figura 35 (b) e Figura 38 (b) o pico da condutividade redox não é simétrico, possivelmente devido a difusão de outras espécies concomitantes com a difusão de K^+ . Giménez-Romero [117] mostraram a partir de medidas de massa com balança de quartzo e voltamogramas que, em relação ao intervalo redox, em potenciais mais negativos ocorre o transporte de H_3O^+ e mais positivos de H^+ .

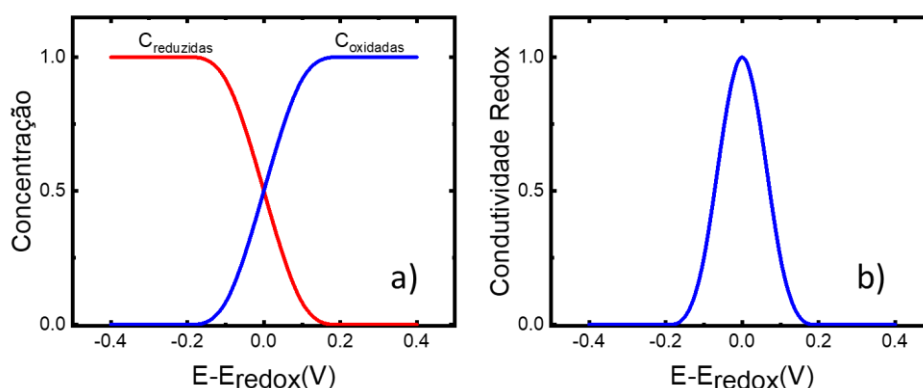


Figura 43 – Representação esquemática das concentrações dos sítios oxidados e reduzidos em a) e da condutividade redox em b) em função do potencial aplicado.

Na Figura 44 é ilustrado o mecanismo que descreve a condutividade redox baseado fundamentalmente nos conceitos de transporte eletrônico por saltos entre sítios redox ativos e a compensação de cargas pela difusão de cátions, considerando que sempre ocorre primeiro a redução/oxidação dos íons de Fe seguida da entrada/saída dos íons de K. Para a varredura catódica e em t_0 todos os sítios redox estão oxidados (eletrodo está na fase PB), conforme mostrado em cima no lado esquerdo da Figura 44. Quando em t'_1 é aplicado um potencial para promover a redução do eletrodo, íons Fe^{3+} da superfície recebem um elétron de íons Fe^{3+} adjacentes sendo reduzidos para Fe^{2+} com a concomitante inserção de íons K^+ para manter a neutralidade de carga. Os íons Fe^{3+} adjacentes passam a ser representados pela valência 4^+ para indicar a momentânea depleção local de cargas negativas. Em t'_2 e eventos posteriores a depleção local de cargas negativas é suprida por íons Fe^{3+} adjacentes em mecanismo que se propaga até a interface PB/grafite, finalizando o processo com o fornecimento de elétrons pelo grafite no evento t'_n . Na varredura anódica e no evento t_0 o eletrodo está na fase PW com todos os íons de ferro reduzidos, conforme mostrado embaixo no lado esquerdo da Figura 44. Neste caso,

ao ser aplicado o potencial de oxidação em t_1 , ocorre o processo inverso com os íons Fe^{2+} da superfície do eletrodo sendo oxidados e a concomitante liberação de íons de potássio para o eletrólito. Elétrons são fornecidos aos íons adjacentes, representados no esquema como Fe^{1+} para indicar um acúmulo momentâneo de cargas negativas. Em t_2 e eventos posteriores o acúmulo local de cargas negativas é suprido por íons Fe^{2+} adjacentes em mecanismo que se propaga até a interface PW/grafite, finalizando o processo com o fornecimento de elétrons para o eletrodo de grafite no evento t_n . Do lado direito da Figura 44 estão representados nos eventos $t_0, t_1 \dots t_n$ o processo que leva a redução/oxidação dos íons de ferro pelo transporte de elétrons e íons de K considerando uma linha de átomos ao longo do eletrodo para em potenciais catódicos/anódicos.

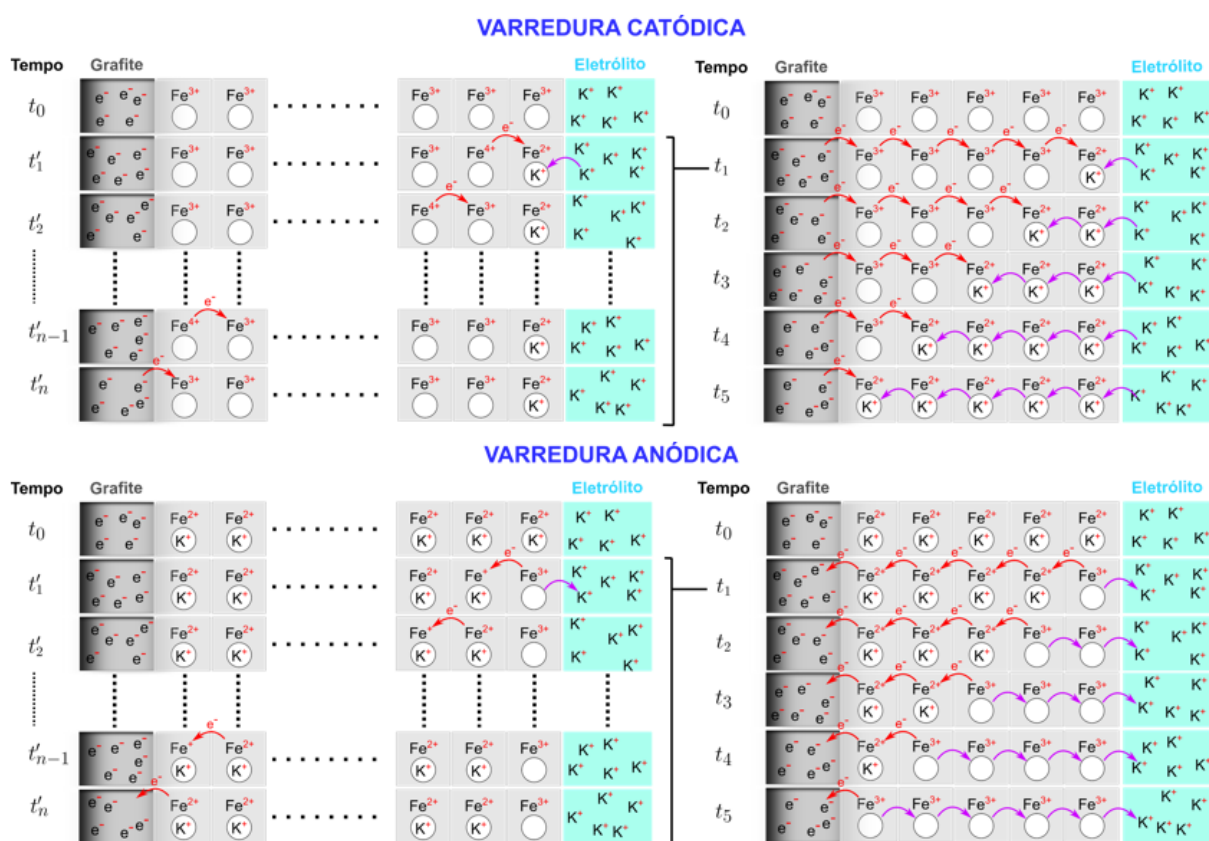


Figura 44 - Modelo que descreve condutividade redox baseado nos conceitos de transporte eletrônico por saltos entre sítios redox ativos e na compensação de cargas pela difusão de cátions. Do lado esquerdo é representado o mecanismo que leva a redução/oxidação de apenas um íon de Fe na superfície e do lado esquerdo a redução/oxidação de uma linha de íons de Fe ao longo do eletrodo.

Macroscopicamente, o modelo apresentado na Figura 44 significa que a transformação de fase $PB \leftrightarrow PW$ ocorre a partir da superfície do eletrodo. Considerando este modelo pode-se representar o processo redox em eletrodos com a transformação de fase ocorrendo por camadas. Na Figura 45 é exemplificada a oxidação por camadas do eletrodo pela aplicação da sequência de pulsos da medida PITT apresentada nos resultados acima.

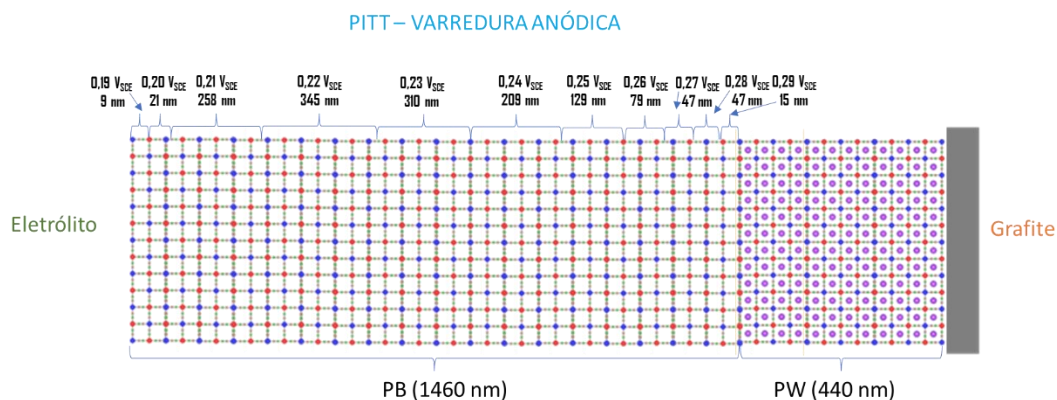


Figura 45 – Ilustração da oxidação por camadas do eletrodo pela aplicação da sequência de pulsos da medida PITT apresentada nos resultados acima em amostra PB com espessura de 1900 nm.

7 CONCLUSÃO

O crescimento de eletrodos de PB e PBAs por eletrodeposição potencioestática em substratos de grafite mostrou-se bem sistemática apresentando uniformidade em espessura, boa cristalinidade e morfologia compacta. Mesmo sendo em um substrato novo ao laboratório e pouco usado na literatura, o grafite apresentou-se como uma opção viável e de baixo custo com excelente estabilidade frente as técnicas eletroquímicas utilizadas nesta tese. As camadas crescidas exibiram propriedades semelhantes as obtidas em substrato de ouro, com potenciais de redução em $\sim 0,17$ e de oxidação em $0,22 V_{sce}$, como determinados por voltametria cíclica.

As análises de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, e difração de raios-X possibilitaram determinar a qualidade das camadas de PB e PW crescidas em termos de morfologia, cristalinidade e fases formadas. Os testes de carga e descarga galvânica demonstraram reversibilidade eletroquímica e potenciais redox coerentes com os observados por voltametria.

Pela técnica de PITT foi possível obter valores para o coeficiente de difusão aparente do K^+ da ordem de 10^{-15} a $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Valores que são ordens de grandeza inferiores aos resultados existentes na literatura, com exceção ao trabalho realizado por Komayko et al. [93]. A análise dos resultados de PITT, associada a resultados de medidas de voltametria e de impedância eletroquímica, permitiu concluir que: i) a difusão de íons de K^+ é o mecanismo que limita a intercalação de íons, ii) a difusão de K^+ ocorre no intervalo de potencial redox atrelada a redução/oxidação dos sítios ativos de Fe, iii) o transporte de elétrons por *hopping* ocorre significativamente no intervalo de potenciais redox, conforme observado pelas medidas de condutividade redox e iv) o comprimento de difusão L pode ser calculado para cada pulso de potencial aplicado.

Enfatizando então os resultados desta tese sobre a difusividade de K^+ em PB, com valores de coeficiente de difusão aparente obtidos em amostras compactas de grãos grandes e cristalinos, difusão ocorrendo no intervalo redox concomitantemente com o fluxo de elétrons por *hopping*, resultados que possibilitaram uma compreensão mais abrangente a respeito da difusividade dos íons de potássio na rede cristalina através de modelo microscópico dos mecanismos de transformação entre as fases PB e PW em ensaios eletroquímicos. Contribuição que possibilitará avanços na

tecnologia de eletrodos de armazenagem de energia e de sistemas eletroquímicos em geral baseados e Azul da Prússia e análogos.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Q. Wang, J. Li, H. Jin, S. Xin, H. Gao, Prussian-blue materials: Revealing new opportunities for rechargeable batteries, *InfoMat* 4 (2022). <https://doi.org/10.1002/inf2.12311>.
- [2] K. Hurlbutt, S. Wheeler, I. Capone, M. Pasta, Prussian Blue Analogs as Battery Materials, *Joule* 2 (2018) 1950–1960. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.017>.
- [3] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, n.d.
- [4] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Henry S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2022.
- [5] J.C. Gonzalez-Rosillo, M. Balaish, Z.D. Hood, N. Nadkarni, D. Fraggedakis, K.J. Kim, K.M. Mullin, R. Pfenninger, M.Z. Bazant, J.L.M. Rupp, Lithium-Battery Anode Gains Additional Functionality for Neuromorphic Computing through Metal–Insulator Phase Separation, *Advanced Materials* 32 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.201907465>.
- [6] M.D. Levi, D. Aurbach, Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes, 1997.
- [7] E. Feyzi, A.K. M R, X. Li, S. Deng, J. Nanda, K. Zaghib, A comprehensive review of silicon anodes for high-energy lithium-ion batteries: Challenges, latest developments, and perspectives, *Next Energy* 5 (2024) 100176. <https://doi.org/10.1016/j.nxener.2024.100176>.
- [8] H. Shi, C. Shi, Z. Jia, L. Zhang, H. Wang, J. Chen, Titanium dioxide-based anode materials for lithium-ion batteries: structure and synthesis, *RSC Adv* 12 (2022) 33641–33652. <https://doi.org/10.1039/d2ra05442f>.
- [9] W. Fang, Y. Zhang, C. Kang, Q. Meng, A. Shi, S. Lou, X. Cheng, G. Yin, L. Zhang, Oxygen vacancies Nb₂O₅–: ultrastable lithium storage anode materials for advanced rechargeable batteries, *Appl Surf Sci* (2022) 154068. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154068>.
- [10] J. Lin, S. Zhao, T.G. Tranter, Z. Zhang, F. Peng, D. Brett, R. Jarvis, P.R. Shearing, Modelling and experimental investigation of Nb₂O₅ as a high-rate

- battery anode material, *Electrochim Acta* 443 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141983>.
- [11] E.E. Levin, S.Y. Vassiliev, V.A. Nikitina, Solvent effect on the kinetics of lithium ion intercalation into LiCoO_2 , *Electrochim Acta* 228 (2017) 114–124.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.040>.
- [12] S. Karimzadeh, B. Safaei, W. Huang, T.C. Jen, Theoretical investigation on niobium doped LiFePO_4 cathode material for high performance lithium-ion batteries, *J Energy Storage* 67 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107572>.
- [13] T. Li, X.Z. Yuan, L. Zhang, D. Song, K. Shi, C. Bock, Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical Energy Reviews* 3 (2020) 43–80.
<https://doi.org/10.1007/s41918-019-00053-3>.
- [14] W. Wang, Y. Gang, Z. Hu, Z. Yan, W. Li, Y. Li, Q.F. Gu, Z. Wang, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou, Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries, *Nat Commun* 11 (2020).
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14444-4>.
- [15] L. Chen, J.L. Bao, X. Dong, D.G. Truhlar, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, Aqueous Mg-ion battery based on polyimide anode and prussian blue cathode, *ACS Energy Lett* 2 (2017) 1115–1121.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00040>.
- [16] A. Mauger, C.M. Julien, A. Paoletta, M. Armand, K. Zaghib, Building Better Batteries in the Solid State: A Review, *Materials* 12 (2019) 3892.
<https://doi.org/10.3390/ma12233892>.
- [17] M.J. Piernas Muñoz, E. Castillo Martínez, *Prussian Blue Based Batteries*, Springer International Publishing, Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-91488-6>.
- [18] Y. Guari, J. Larionova, *Prussian Blue-Type Nanoparticles and Nanocomposites; Synthesis, Devices, and Applications*, n.d.
<https://doi.org/10.4324/9780429024740>.
- [19] V. V Kondratiev, A. V Tikhomirova, V. V Malev, Study of charge transport processes in Prussian-blue film modified electrodes, 1999.
www.elsevier.nl/locate/electacta.

- [20] K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima, Mediated electron transfer reactions between redox centers in Prussian blue and reactants in the solution, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 105–112. <https://doi.org/10.1021/j100224a025>.
- [21] M.A. Vorotyntsev, M.D. Levi, D. Aurbach, Spatially limited diffusion coupled with ohmic potential drop and/or slow interfacial exchange: A new method to determine the diffusion time constant and external resistance from potential step (PITT) experiments, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572 (2004) 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.12.014>.
- [22] C. Montella, Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials: Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 518 (2002) 61–83. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00691-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00691-X).
- [23] C. Montella, Apparent diffusion coefficient of intercalated species measured with PITT: A simple formulation, *Electrochim Acta* 51 (2006) 3102–3111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.046>.
- [24] B.F. Baggio, C. Vicente, S. Pelegrini, C.C.P. Cid, I.S. Brandt, M.A. Tumelero, A.A. Pasa, Morphology and structure of electrodeposited Prussian Blue and Prussian white thin films, *Materials* 12 (2019) 15–21. <https://doi.org/10.3390/ma12071103>.
- [25] Cristiano Vicente, MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE FASES ELETRODEPOSITADAS DO AZUL DA PRÚSSIA, Florianópolis, 2019. <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/215167/PCEM0514-T.pdf?sequence=-1&isAllowed=y> (accessed January 23, 2023).
- [26] L.B. Avila, C.K. Müller, D. Hildebrand, F.L. Faita, B.F. Baggio, C.C.P. Cid, A.A. Pasa, Resistive Switching in Electrodeposited Prussian Blue Layers, *Materials* 13 (2020) 5618. <https://doi.org/10.3390/ma13245618>.
- [27] W. Wang, Y. Gang, Z. Hu, Z. Yan, W. Li, Y. Li, Q.F. Gu, Z. Wang, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou, Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries, *Nat Commun* 11 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14444-4>.
- [28] S. Zhao, Z. Guo, K. Yan, X. Guo, S. Wan, F. He, B. Sun, G. Wang, The Rise of Prussian Blue Analogs: Challenges and Opportunities for High-Performance Cathode Materials in Potassium-Ion Batteries, *Small Struct* 2 (2021) 2000054. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000054>.

- [29] D.O. Ojwang, M. Svensson, C. Njel, R. Mogensen, A.S. Menon, T. Ericsson, L. Häggström, J. Maibach, W.R. Brant, Moisture-Driven Degradation Pathways in Prussian White Cathode Material for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 10054–10063. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c22032>.
- [30] A.I. Komayko, N.A. Arkharova, D.E. Presnov, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Resolving the Seeming Contradiction between the Superior Rate Capability of Prussian Blue Analogues and the Extremely Slow Ionic Diffusion, (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00482>.
- [31] Q. Wang, J. Li, H. Jin, S. Xin, H. Gao, Prussian-blue materials: Revealing new opportunities for rechargeable batteries, *InfoMat* 4 (2022). <https://doi.org/10.1002/inf2.12311>.
- [32] R.M.D.R. Paul Monk, *Electrochromism and Electrochromic Devices*, n.d.
- [33] M. Pohlitz, C.K. Müller, Study of Growth and Properties of Electrodeposited Sodium Iron Hexacyanoferrate Films, *Materials* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15217491>.
- [34] J. Nordstrand, E. Toledo-Carrillo, S. Vafakhah, L. Guo, H.Y. Yang, L. Kloo, J. Dutta, Ladder Mechanisms of Ion Transport in Prussian Blue Analogues, *ACS Appl Mater Interfaces* 14 (2022) 1102–1113. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20910>.
- [35] X. Lamprecht, F. Speck, P. Marzak, S. Cherevko, A.S. Bandarenka, Electrolyte Effects on the Stabilization of Prussian Blue Analogue Electrodes in Aqueous Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl Mater Interfaces* 14 (2022) 3515–3525. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c21219>.
- [36] S. Zhao, Z. Guo, K. Yan, X. Guo, S. Wan, F. He, B. Sun, G. Wang, The Rise of Prussian Blue Analogs: Challenges and Opportunities for High-Performance Cathode Materials in Potassium-Ion Batteries, *Small Struct* 2 (2021) 2000054. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000054>.
- [37] H. Yao, Y. Gao, X. Lin, H. Zhang, L. Li, S. Chou, Prussian Blue Analogues for Aqueous Sodium-Ion Batteries: Progress and Commercialization Assessment, *Adv Energy Mater* 14 (2024). <https://doi.org/10.1002/aenm.202401984>.
- [38] X. Guo, Z. Wang, Z. Deng, X. Li, B. Wang, X. Chen, S.P. Ong, Water Contributes to Higher Energy Density and Cycling Stability of Prussian Blue Analogue Cathodes for Aqueous Sodium-Ion Batteries, *Chemistry of Materials* 31 (2019) 5933–5942. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02269>.

- [39] A. Zhou, W. Cheng, W. Wang, Q. Zhao, J. Xie, W. Zhang, H. Gao, L. Xue, J. Li, Hexacyanoferrate-Type Prussian Blue Analogs: Principles and Advances Toward High-Performance Sodium and Potassium Ion Batteries, *Adv Energy Mater* 11 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000943>.
- [40] M. Issler, C. Vicente, I. Brandt, B.F. Baggio, R. Faccio, M.A. Tumelero, A.A. Pasa, Dependence of the crystal structure of Prussian blue on the occupation of interstitial sites, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2025). <https://doi.org/10.1039/D5CP01217A>.
- [41] M.F. Alamini, R.C. da Silva, V.C. Zoldan, E.A. Isoppo, U.P. Rodrigues Filho, F.D.A. Aarão Reis, A.N. Klein, A.A. Pasa, Normal versus anomalous roughening in electrodeposited Prussian Blue layers, *Electrochem Commun* 13 (2011) 1455–1458. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.09.025>.
- [42] L.B. Avila, C.K. Müller, D. Hildebrand, F.L. Faita, B.F. Baggio, C.C. Plácido, A.A. Pasa, Resistive switching in electrodeposited Prussian blue layers, *Materials* 13 (2020) 5618. <https://doi.org/10.3390/ma13245618>.
- [43] B.F. Baggio, C. Vicente, S. Pelegrini, C.C. Plá Cid, I.S. Brandt, M.A. Tumelero, A.A. Pasa, Morphology and Structure of Electrodeposited Prussian Blue and Prussian White Thin Films, *Materials* 12 (2019) 1103. <https://doi.org/10.3390/ma12071103>.
- [44] F.L. Faita, L.B. Avila, J.P.B. Silva, M.H. Boratto, C.C.P. Cid, C.F.O. Graeff, M.J.M. Gomes, C.K. Müller, A.A. Pasa, Abnormal resistive switching in electrodeposited Prussian White thin films, *J Alloys Compd* 896 (2022) 162971. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162971>.
- [45] B.F. Baggio, SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE AZUL DA PRÚSSIA POR VARREDURA CÍCLICA DE POTENCIAL Dissertação, 2014. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322008000200010>.
- [46] E. Isoppo de Almeida, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE AZUL DA PRÚSSIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO, Florianópolis, 2015. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/158389> (accessed January 23, 2023).
- [47] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.

- [48] Peter G. Bruce, *Chemistry of Solid State Materials Solid state electrochemistry*, 1977.
- [49] P. Peljo, H.H. Girault, Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception, *Energy Environ Sci* 11 (2018) 2306–2309. <https://doi.org/10.1039/c8ee01286e>.
- [50] Y. Guari, J. Larionova, *Prussian Blue-Type Nanoparticles and Nanocomposites; Synthesis, Devices, and Applications*, n.d. <https://doi.org/10.4324/9780429024740>.
- [51] V.A. Nikitina, S.Y. Vassiliev, K.J. Stevenson, Metal-Ion Coupled Electron Transfer Kinetics in Intercalation-Based Transition Metal Oxides, *Adv Energy Mater* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.201903933>.
- [52] Helmut Mehrer, *Diffusion in Solids - Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer Series in solid-state sciences 155, Berlin Heidelberg, n.d.
- [53] T.Q. Nguyen, C. Breitkopf, Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data, *J Electrochem Soc* 165 (2018) E826–E831. <https://doi.org/10.1149/2.1151814jes>.
- [54] E.J. Kim, P.R. Kumar, Z.T. Gossage, K. Kubota, T. Hosaka, R. Tatara, S. Komaba, Active material and interphase structures governing performance in sodium and potassium ion batteries, *Chem Sci* 13 (2022) 6121–6158. <https://doi.org/10.1039/d2sc00946c>.
- [55] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J.B. Goodenough, Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries, *Chemical Communications* 48 (2012) 6544–6546. <https://doi.org/10.1039/c2cc31777j>.
- [56] A.I. Komayko, N.A. Arkharova, D.E. Presnov, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Resolving the Seeming Contradiction between the Superior Rate Capability of Prussian Blue Analogues and the Extremely Slow Ionic Diffusion, *Journal of Physical Chemistry Letters* 13 (2022) 3165–3172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c00482>.
- [57] A. Fick, Ueber Diffusion, *Ann Phys* 170 (1855) 59–86. <https://doi.org/10.1002/andp.18551700105>.
- [58] C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins, W. Weppner, Thermodynamic and Mass Transport Properties of “LiAl”, *J Electrochem Soc* 126 (1979) 2258–

2266. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2128939> (accessed September 14, 2025).
- [59] John. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2. ed, Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [60] R. Waser, R. Dittmann, C. Staikov, K. Szot, Redox-based resistive switching memories nanoionic mechanisms, prospects, and challenges, *Advanced Materials* 21 (2009) 2632–2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>.
- [61] J. Li, A. Kumar, B.A. Johnson, S. Ott, Experimental manifestation of redox-conductivity in metal-organic frameworks and its implication for semiconductor/insulator switching, *Nat Commun* 14 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40110-6>.
- [62] W. Weppner, R.A. Huggins, *Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System LLSb*, 1962.
- [63] W. Weppner, R.A. Huggins, *Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System LLSb*, 1962.
- [64] F.G. Cottrell, Der Reststrom bei galvanischer Polarisierung, betrachtet als ein Diffusionsproblem, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 42U (1903) 385–431. <https://doi.org/10.1515/zpch-1903-4229>.
- [65] C.J. Wen, R.A. Huggins, Thermodynamic and mass transport properties of “LiIn,” *Mater Res Bull* 15 (1980) 1225–1234. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90024-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90024-0).
- [66] C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins, W. Weppner, Thermodynamic and Mass Transport Properties of “LiAl”, *J Electrochem Soc* 126 (1979) 2258–2266. <https://doi.org/10.1149/1.2128939>.
- [67] C. Montella, Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop, 2002. www.elsevier.com/locate/jelechem.
- [68] C. Montella, Apparent diffusion coefficient of intercalated species measured with PITT: A simple formulation, *Electrochim Acta* 51 (2006) 3102–3111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.046>.
- [69] E. Deiss, Spurious potential dependence of diffusion coefficients in Li⁺ insertion electrodes measured with PITT, 47 (2002) 4027–4034.

- [70] M.D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider, Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS, *J Electrochem Soc* 146 (1999) 1279–1289. <https://doi.org/10.1149/1.1391759>.
- [71] J.-P.D. Biologic, B. Le Gorrec, Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy. DIFFUSION IMPEDANCES Electrochemistry View project EIS quality indicators View project, (2020). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27472.33288>.
- [72] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, X. Huang, Kinetic analysis on LiFePO_4 thin films by CV, GITT, and EIS, *Electrochim Acta* 56 (2011) 4869–4875. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.119>.
- [73] A.I. Komayko, N.A. Arkharova, D.E. Presnov, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Resolving the Seeming Contradiction between the Superior Rate Capability of Prussian Blue Analogues and the Extremely Slow Ionic Diffusion, *Journal of Physical Chemistry Letters* 13 (2022) 3165–3172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c00482>.
- [74] A.I. Komayko, N.A. Arkharova, D.E. Presnov, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Supporting Information Resolving the Seeming Contradiction between the Superior Rate Capability of Prussian Blue Analogues and the Extremely Slow Ionic Diffusion, n.d.
- [75] Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, n.d.
- [76] P. Yadav, S. Rao, O. V. Sreejith, R. Murugan, R. Nagarajan, Quasi-2D $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu): reversible iodine intercalation and their evaluation as the anode in the lithium-ion battery system, *Dalton Transactions* 53 (2024) 2294–2305. <https://doi.org/10.1039/d3dt03834c>.
- [77] M.D. Levi, D. Aurbach, Frumkin intercalation isotherm Ð a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review, 1999. www.elsevier.nl/locate/electacta.
- [78] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Seventh Edition, Cengage Learning 88 (2016) 1–985. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.
- [79] Z. Fattah, J. Roche, P. Garrigue, D. Zigah, L. Bouffier, A. Kuhn, Chemiluminescence from asymmetric inorganic surface layers generated by

- bipolar electrochemistry, *ChemPhysChem* 14 (2013) 2089–2093. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300068>.
- [80] B.F. Baggio, SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE AZUL DA PRÚSSIA POR VARREDURA CÍCLICA DE POTENCIAL, Florianópolis, 2014. <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/128845> (accessed January 23, 2023).
- [81] A.N. Popova, Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction, *Coke and Chemistry* 60 (2017) 361–365. <https://doi.org/10.3103/S1068364X17090058>.
- [82] G. Baek, S.C. Yang, Effect of the two-dimensional magnetostrictive fillers of CoFe_2O_4 -intercalated graphene oxide sheets in 3-2 type poly(Vinylidene fluoride)-based magnetoelectric films, *Polymers (Basel)* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13111782>.
- [83] M. Yuasa, Y. Suenaga, R. Nakamura, K. Abe, S. Watanabe, Oxygen reduction/evolution activity of air electrodes using nitrogen-doped and perovskite-type oxide-loaded reduced graphene oxides, *J Appl Electrochem* 49 (2019) 1055–1067. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01350-x>.
- [84] S.Y. Lee, E.W. Huang, W. Woo, C. Yoon, H. Chae, S.G. Yoon, Dynamic strain evolution around a crack tip under steady- and overloaded-fatigue conditions, *Metals (Basel)* 5 (2015) 2109–2118. <https://doi.org/10.3390/met5042109>.
- [85] X. Yu, X. Tang, J.Y. Dong, Y. Deng, M. Saito, Z. Gao, P.M. Pancorbo, M. Marumi, W. Peterson, H. Zhang, N. Kishimoto, A.N. Alodhayb, P.K. Dwivedi, Y. Ikuhara, Y. Kitahama, T.H. Xiao, K. Goda, Defect-Engineered Coordination Compound Nanoparticles Based on Prussian Blue Analogues for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *ACS Nano* (2024). <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c06972>.
- [86] S.F.A. Kettle, E. Diana, E.M.C. Marchese, E. Boccaleri, P.L. Stanghellini, The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: the $\nu(\text{CN})$ infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues, *Journal of Raman Spectroscopy* 42 (2011) 2006–2014. <https://doi.org/10.1002/jrs.2944>.
- [87] E. Reguera, J.F. Bertrán, C. Diaz, J. Blanco, S. Rondón, Mössbauer and infrared spectroscopic studies of novel mixed valence states in cobaltous ferrocyanides and ferricyanides, *Hyperfine Interact* 53 (1990) 391–395. <https://doi.org/10.1007/BF02101072>.

- [88] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, Photoinduced Long-Range Magnetic Ordering of a Cobalt - Iron Cyanide, *Inorg Chem* (1999) 4405–4412.
- [89] N. Shimamoto, S.I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, Control of charge-transfer-induced spin transition temperature on cobalt-iron Prussian blue analogues, *Inorg Chem* 41 (2002) 678–684. <https://doi.org/10.1021/ic010915u>.
- [90] R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, ELECTROCHEMICAL POLYCHROMICITY IN IRON HEXACYANOFERRATE FILMS, AND A NEW FILM FORM OF FERRIC FERRICYANIDE ROGER, 151 (1983) 133–147.
- [91] J.J. García-Jareño, J.J. Navarro, A.F. Roig, H. Scholl, F. Vicente, Impedance analysis of Prussian Blue films deposited on ITO electrodes, *Electrochim Acta* 40 (1995) 1113–1119. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00017-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00017-9).
- [92] V. V. Kondrat'ev, A. V. Tikhomirova, S. V. Yakovleva, V. V. Malev, Effect of electrolyte cations on the charge transfer in films of prussian blue, *Russian Journal of Electrochemistry* 36 (2000) 522–532. <https://doi.org/10.1007/BF02757416>.
- [93] A.I. Komayko, N.A. Arkharova, D.E. Presnov, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Resolving the Seeming Contradiction between the Superior Rate Capability of Prussian Blue Analogues and the Extremely Slow Ionic Diffusion, *J Phys Chem Lett* 13 (2022) 3165–3172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00482>.
- [94] V.V. Kondratiev, A.V. Tikhomirova, V.V. Malev, Study of charge transport processes in Prussian-blue film modified electrodes, *Electrochim Acta* 45 (1999) 751–759. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00254-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00254-6).
- [95] J.J. García-Jareñ, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, Chronoamperometry of prussian blue films on ITO electrodes: ohmic drop and film thickness effect, 1999. www.elsevier.nl/locate/electacta.
- [96] A. Xidis, V.D. Neff, On the Electronic Conduction in Dry Thin Films of Prussian Blue, Prussian Yellow, and Everitt's Salt, *J Electrochem Soc* 138 (1991) 3637–3642. <https://doi.org/10.1149/1.2085472>.
- [97] T. Yuan, X. Fu, Y. Wang, M. Li, S. Xia, Y. Pang, S. Zheng, Enhanced conductivity and stability of Prussian blue cathodes in sodium-ion batteries by surface vapor-phase molecular self-assembly, *Nano Res* 17 (2024) 4221–4230. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6394-3>.
- [98] D. Ellis, M. Eckhoff, V.D. Neff, Electrochromism in the Mixed-Valence Hexacyanides. 1. Voltammetric and Spectral Studies of the Oxidation and

- Reduction of Thin Films of Prussian Blue, *Journal of Physical Chemistry* 85 (1981) 1225–1231.
- [99] K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes, *J Am Chem Soc* 104 (1982) 4767–4772. <https://doi.org/10.1021/ja00382a006>.
- [100] B.J. Feldman, O.R. Melroy, Ion flux during electrochemical charging of Prussian Blue films, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 234 (1987) 213–227. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80173-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80173-0).
- [101] B.J. Feldman, R.W. Murray, Electron diffusion in wet and dry Prussian blue films on interdigitated array electrodes, *Inorg Chem* 26 (1987) 1702–1708. <https://doi.org/10.1021/ic00258a014>.
- [102] P.J. Kulesza, Z. Galus, Mixed-valence electron hopping, redox conduction and migration effects in solid-state electrochemistry of transition metal hexacyanoferrates, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 323 (1992) 261–274. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80015-V](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80015-V).
- [103] P.G. Pickup, W. Kutner, C.R. Leidner, R.W. Murray, Redox conduction in single and bilayer films of redox polymer, *J Am Chem Soc* 106 (1984) 1991–1998. <https://doi.org/10.1021/ja00319a017>.
- [104] J. Li, A. Kumar, B.A. Johnson, S. Ott, Experimental manifestation of redox-conductivity in metal-organic frameworks and its implication for semiconductor/insulator switching, *Nat Commun* 14 (2023) 4388. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40110-6>.
- [105] K. Tennakone, W.G.D. Dharmaratne, Experimental and theoretical study of electronic conduction in H₂O-doped Prussian blue, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 16 (1983) 5633–5639. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/29/017>.
- [106] D.R. Rosseinsky, J.S. Tonge, J. Berthelot, J.F. Cassidy, Site-transfer conductivity in solid iron hexacyanoferrates by dielectric relaxometry, voltammetry and spectroscopy. Prussian Blue, congeners and mixtures, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 83 (1987) 231. <https://doi.org/10.1039/f19878300231>.
- [107] D.M. Pajerowski, T. Watanabe, T. Yamamoto, Y. Einaga, Electronic conductivity in Berlin green and Prussian blue, *Phys Rev B* 83 (2011) 153202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.153202>.

- [108] A.M. Nawar, A.A. Alzharani, Impedance spectroscopy and conduction mechanism analysis of bulk nanostructure Prussian blue pellets, *Mater Chem Phys* 306 (2023) 128000. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128000>.
- [109] L.T.T. Kim, C. Gabrielli, H. Perrot, J. Garcia-Jareno, F. Vicente, Redox switching of Prussian blue thin films investigated by ac-electrogravimetry, *Electrochim Acta* 84 (2012) 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.049>.
- [110] V.A. Nikitina, S.Y. Vassiliev, K.J. Stevenson, Metal-Ion Coupled Electron Transfer Kinetics in Intercalation-Based Transition Metal Oxides, *Adv Energy Mater* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.201903933>.
- [111] E.E. Levin, A.A. Kokin, D.E. Presnov, A.G. Borzenko, S.Yu. Vassiliev, V.A. Nikitina, K.J. Stevenson, Electrochemical Analysis of the Mechanism of Potassium-Ion Insertion into K-rich Prussian Blue Materials, *ChemElectroChem* 7 (2020) 761–769. <https://doi.org/10.1002/celec.201901919>.
- [112] H.H. Girault, *ANALYTICAL AND PHYSICAL ELECTROCHEMISTRY*, EPFL Press, 2004.
- [113] H. Kahlert, U. Retter, H. Lohse, K. Siegler, F. Scholz, On the Determination of the Diffusion Coefficients of Electrons and of Potassium Ions in Copper(II) Hexacyanoferrate(II) Composite Electrodes, *J Phys Chem B* 102 (1998) 8757–8765. <https://doi.org/10.1021/jp981623q>.
- [114] L.-C. Chen, K.-C. Ho, Nonlinear Diffusion Behavior for the Prussian Blue Electrode: I. Variable Diffusivity Revealed by Potentiostatic Intermittent Titration Technique-Chronoabsorptometry, *J Electrochem Soc* 148 (2001) E282. <https://doi.org/10.1149/1.1370968>.
- [115] J. Li, S. Ott, The Molecular Nature of Redox-Conductive Metal–Organic Frameworks, *Acc Chem Res* 57 (2024) 2836–2846. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00430>.
- [116] P. Peljo, C. Villevieille, H.H. Girault, The redox aspects of lithium-ion batteries, *Energy Environ Sci* 18 (2025) 1658–1672. <https://doi.org/10.1039/D4EE04560B>.
- [117] D. Giménez-Romero, P.R. Bueno, J.J. García-Jareño, C. Gabrielli, H. Perrot, F. Vicente, Mechanism for interplay between electron and ionic fluxes in $K_h\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot H_2O$ compounds, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 2715–2722. <https://doi.org/10.1021/jp0561773>.

9 APÊNDICE A

Transiente de corrente separados em ida e volta em pares dos seus respectivos potenciais, das medidas de PITT. Onde em preto é a ida, ou seja, a retirada de potássio da estrutura de PB e em vermelho é a volta, ou seja, inserção de íons na estrutura de PB.

