

# Compostos Hexacianoferratos Aplicados em Baterias Aquosas de Inserção de Prótons

## Hexacyanoferrate Compounds Applied to Aqueous Proton-Insertion Batteries

Lorena Almeida Cadête Costa,<sup>a,\*</sup> Débora Alois de Abreu Martins,<sup>a</sup> José Domingos Ardisson,<sup>b</sup> Luciana Flavia de Almeida Romani,<sup>a</sup> Tulio Matencio,<sup>a</sup> Luciano Andrey Montoro<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, CEP 31270- 901, Belo Horizonte-MG, Brasil

<sup>b</sup>Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, CEP 31270- 901, Belo Horizonte-MG, Brasil

\*E-mail: [lorena\\_kdt@hotmail.com](mailto:lorena_kdt@hotmail.com)

Submissão: 20 de Setembro de 2024

Aceite: 13 de Novembro de 2024

Publicado online: 29 de Novembro de 2024

Rechargeable batteries are essential for energy transition and sustainable development. Although lithium-ion batteries are the most commercialized technology, other systems are constantly under development. This work aims to study materials for application in aqueous batteries based on proton insertion. A low-cost device with high power density and greater operational safety, primarily for use in large stationary systems. Zinc, cobalt, nickel, and manganese hexacyanoferrates (ZnHCF, CoHCF, NiHCF, and MnHCF) were studied in an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution electrolyte. The results indicate that only NiHCF and CoHCF are Prussian Blue analog compounds, with a cubic structure more suitable for ionic insertion reactions. Electrochemical results show that MnHCF undergoes significant degradation in the initial charge/discharge cycles. CoHCF and ZnHCF, while showing a good energy capacity (40 mA h g<sup>-1</sup>) at low charge/discharge rates (<10C), do not perform well at higher rates. Among the materials studied, the best results were obtained with the NiHCF, which demonstrated good energy capacities even at very high rates (50 to 25 mA h g<sup>-1</sup> from 0.5C - 100C), making this compound the most suitable for application in aqueous batteries.

**Keywords:** Rechargeable battery; ion insertion battery; aqueous battery; proton insertion; hexacyanoferrates.

## 1. Introdução

Com a crescente demanda por eletrônicos portáteis e veículos elétricos, dispositivos de armazenamento energético estão ganhando maior relevância global. Em destaque, encontram-se as baterias de íons lítio (LIBs) amplamente comercializadas para tal utilização, devido à sua elevada densidade de energia, longo ciclo de vida, ausência de efeito memória e ampla faixa de temperatura de trabalho.<sup>1-6</sup> No entanto, o alto custo destas baterias muitas vezes dificulta o seu uso em sistemas estacionários de grande porte, como em plantas de geração de energia por fonte eólica ou solar e sistemas de energia ininterrupta. Outro aspecto importante para estas aplicações é a capacidade da bateria em operar em altas densidades de potência com elevadas taxas de carga/descarga. Baterias de lítio convencionais usualmente não se adequam a essa característica, apresentando densidade de potência moderada. Apesar de algumas baterias de lítio permitirem a operação em altas taxas, o seu elevado custo ainda dificulta aplicações em sistemas de grande porte.<sup>7,8</sup>

Apesar da abrangência e grande utilização, as baterias de lítio apresentam alguns problemas quanto a segurança, devido a utilização de eletrólitos constituídos por líquidos orgânicos inflamáveis como o carbonato de etileno e carbonato de dimetileno.<sup>9-14</sup> Outras questões sensíveis quanto a utilização das LIBs reside na utilização e disponibilidade mineral de elementos críticos de alto valor como o lítio, o cobalto e o níquel.<sup>15</sup> Como alternativa as LIBs, outras tecnologias em baterias de inserção iônica estão sendo desenvolvidas e exploradas nos últimos anos, como as baterias de íons de sódio (SIBs) e potássio (PIBs). Estas baterias podem apresentar menor custo devido ao uso de elementos como o sódio, manganês e ferro, mas apresentam tipicamente menor densidade de energia que as LIBs. Além disso, também utilizam eletrólitos orgânicos inflamáveis, que podem levar a problemas de segurança nas células.<sup>10,12,13,14,16</sup>

Uma estratégia importante que tem sido explorada é o desenvolvimento de baterias de inserção baseadas em eletrólitos aquosos. As baterias aquosas (ABs) são alternativas mais seguras e tem menor custo, tanto pela natureza do eletrólito quanto pelo processo de fabricação das células que não exige um ambiente controlado livre de umidade, como no caso das LIBs. Além disso, há também um menor impacto ambiental devido à reduzida volatilidade, não

toxicidade e não inflamabilidade da água. Em relação ao desempenho eletroquímico das ABs, elas usualmente apresentam densidade de energia muito inferior às LIBs, mas em parte devido a elevada condutividade iônica dos eletrólitos aquosos que possibilitam processos de carga/descarga rápidos, com alta densidade de potência.<sup>9,17</sup> São baterias que apresentam também grande resistência a danos físicos devido a processos de descarregamento rápido, dobragem, corte, perfuração e lavagem, sem o risco de acidentes sérios.<sup>9</sup>

Usualmente as ABs tem sido exploradas em dispositivos com reações de inserção de diferentes íons metálicos, como o Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, dentre outros.<sup>18</sup> Além destes, baterias baseadas em íons não-metálicos como o H<sup>+</sup> e o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, têm despertado o interesse nos últimos anos devido ao baixo custo, elevada abundância e um bom desempenho eletroquímico.<sup>19-22</sup> De acordo com Zhang, X. *et al.*,<sup>22</sup> íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foram apresentados como altamente eficientes para inserção reversível em hexacianoferrato de cobre rico em NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (N-CuHCF), com operação em eletrólito aquoso de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. O material N-CuHCF apresenta um ótimo desempenho de armazenamento de carga, sem perdas significativas de capacidade reversível (60,0 mA h g<sup>-1</sup> a 1C e 59,0 mA h g<sup>-1</sup> a 50C); e mesmo em taxas muito elevadas, de 100 e 180C, ele ainda demonstra uma reversibilidade excepcional após inúmeros ciclos completos de carga e descarga no qual são alcançadas retenções de capacidade de 91,5% e 86,5% ao longo de 17.000 e 20.000 ciclos a 100 e 180C, respectivamente.

Além dos íons amônio, os prótons se destacam como espécies muito promissoras para baterias de inserção, uma vez que apresentam pequeno raio iônico, baixa massa atômica, e alta difusão em muitas estruturas de inserção para baterias, o que pode conferir alta densidade de potência a estes dispositivos.<sup>23-25</sup> Deste modo, devido as baixas e moderadas densidades de energia obtidas, associadas a elevada densidade de potência e baixo custo, as ABs são dispositivos muito promissores para aplicação em larga escala, como plantas de geração de energia por fontes alternativas e sistemas ininterruptos de energia.<sup>9</sup>

Entre os materiais tipicamente usados como eletrodos em baterias aquosas estão uma série de óxidos de metais de transição baseados em estrutura tipo túnel ou lamelares, compostos polianiônicos e os compostos análogos ao Azul da Prússia (*Prussian Blue Analogues* -PBAs). O Azul da Prússia corresponde ao hexacianoferrato(II) de ferro(III), muitas vezes representado como Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O/. Este é um composto amplamente estudado para inúmeras aplicações, que apresenta atividade redox através do par Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> e uma estrutura cristalina cúbica formada por íons de ferro interligados por grupos -CN-. Esta estrutura apresenta rede aberta com sítios e canais para inserção e difusão de íons no estado sólido.

Os compostos PBAs baseados em hexacianoferratos de diferentes metais como Cu, Ni, Co, Mn são materiais extremamente interessante para baterias de inserção. Os

PBAs possuem as vantagens de uma boa capacidade teórica (~60 – 100 mA h g<sup>-1</sup>), elevada estabilidade e baixo custo. Muitos desses PBAs podem ser sintetizados em escala nanométrica por rotas químicas como a co-precipitação.<sup>26</sup>

Como exemplo, o composto Ni[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2/3</sub>.4H<sub>2</sub>O já foi investigado em meio aquoso, atuando como um eletrodo de inserção de prótons com capacidade reversível em taxas de até 6000C (390 A g<sup>-1</sup>).<sup>20</sup> Outros resultados relevantes foram apresentados para o composto hexacianoferrato de vanadila (VOHCF), que mostrou capacidade reversível de armazenamento de carga, da ordem de 102,7 mA h g<sup>-1</sup>, com uma alta retenção de capacidade (95,4%) após 10000 ciclos de carga/descarga com uma densidade de corrente de 10 A g<sup>-1</sup>.<sup>25</sup> Outro dado reportado na literatura para este material VOHCF mostra ele exibe elevada capacidade específica de 108 mA h g<sup>-1</sup> e boa retenção de capacidade com ~60% em taxa de 100C.<sup>11</sup> E por fim, o composto CuFe-PBA, demonstrou aplicação em taxa elevada, 4000 C, com 50% da sua capacidade inicial apresentada na taxa de 1C. Sendo que, após a realização de 730000 ciclos, foi observado retenção de 60% da sua capacidade inicial.<sup>27</sup> Desse modo, a classe de compostos PBAs apresentam grande potencial e têm grandes perspectivas de aplicação em baterias recarregáveis aquosas com inserção de prótons.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar diferentes compostos hexacianoferratos, de zinco (ZnHCF), cobalto (CoHCF), níquel (NiHCF) e manganês (MnHCF), e realizar sua caracterização físico-química e eletroquímica em baterias de inserção de prótons em meio aquoso.

## 2. Experimental

Os seguintes reagentes foram utilizados sem purificação: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (99%) [Cinética Reagentes e soluções], Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (98%) [Dinâmica Química Contemporânea Ltda], Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (97%) [Êxodo científica], Mn(SO<sub>4</sub>).H<sub>2</sub>O (98-101%) [Synth] e K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O (98,5-102%) [Synth], carbono amorfo [*Erachem - Europe MMM Carbon*], grafite [Grafite do Brasil S.A.], tecido de carbono (*CC4 Plain Fuel Earth*), fluoreto de polivinilideno (PVDF) [Solef 1012- Solvay], N-metil-pirrolidona (NMP) [Merck Millipore], HNO<sub>3</sub> (65%) [Merck] e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) [Synth].

Os compostos ZnHCF, CoHCF, NiHCF e MnHCF foram preparados adicionando-se 10 mL de uma solução 6 mmol do sal metálico à 10 mL de uma solução 3 mmol de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética por 30 min a temperatura ambiente (*ca.* 27 °C). Observou-se a formação de precipitado de cor branca para ZnHCF, azul petróleo para CoHCF, bege claro para MnHCF e verde oliva para NiHCF. Em seguida, o material foi purificado por meio de um tubo de diálise [Sigma-Aldrich], imerso em água destilada por 24 horas; sendo a água de lavagem trocada 4 vezes. A filtração do material foi realizada utilizando-se membrana de nylon [Merck

Millipore], com poros de 0,45  $\mu\text{m}$ . Por fim, o material foi seco em um dessecador a vácuo, também a temperatura ambiente.<sup>28,29</sup>

As análises de difração de raios X (DRX) de pó foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), em um difratômetro de raios X, modelo *Ultima IV/Rigaku*, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em velocidade 0,5°  $\text{min}^{-1}$ , intervalo de 10 a 90° (2 $\theta$ ) e passo de 0,02°. As análises de difração de raios X (DRX) *ex-situ* de eletrodos foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri), em um difratômetro *Panalytical-Empyrean* com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com intervalo de 5 a 80° (2 $\theta$ ), passo de 0,05° e tempo de amostragem de 600 segundos. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico - equipamento FEG-Quanta 200-FEI 2006. Para essas análises as amostras foram preparadas por meio de dispersão do pó em álcool isopropílico e deposição desta mistura em um substrato de silício monocristalino. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foi realizada em um espectrômetro com transformada de Fourier Perkin-Elmer FTIR BX, em modo transmitância na região entre 4500 e 370  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando 64 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e amostras preparadas como pastilhas com KBr. As análises de termogravimetria (TG) foram realizadas em um equipamento de modelo DTG-60H Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30  $\text{mL min}^{-1}$  e razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , até atingir a temperatura de 700  $^{\circ}\text{C}$ . A composição elementar do composto foi realizada por meio de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX) no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), em um espectrômetro Rigaku, modelo NEX CG, com tubo de raios X com ânodo de Pd. As análises foram feitas em vácuo a temperatura ambiente (*ca.* 27  $^{\circ}\text{C}$ ) em amostras secas e pulverizadas. Análises por espectroscopia Mössbauer foram também realizadas no CDTN, em um espectrômetro com fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh, mantida a temperatura ambiente, usando geometria de transmissão. O sistema Mössbauer utilizado é equipado com um transdutor (CMTE modelo MA250) controlado por uma unidade de comando por função linear (CMTE modelo MR351), adquirido da WisselInstruments e detectores da radiação do tipo contador proporcional com câmara de gás com 97% de Criptônio e 3% de  $\text{CO}_2$  na pressão de 1 atm. Os dados experimentais foram ajustados por funções Lorentzianas por meio de mínimos quadrados usando o programa NORMOS 90 (R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg Germany).<sup>30</sup> Os desvios isométricos (IS) foram padronizados em relação ao Fe ( $\alpha\text{-Fe}$ ), que contém 2.119% de  $^{57}\text{Fe}$ .

Os eletrodos para estudos eletroquímicos foram preparados através da deposição de misturas contendo o material ativo em tecido de carbono. Para isso foi realizado inicialmente o tratamento do tecido de carbono com  $\text{HNO}_3$  8  $\text{mol L}^{-1}$ , sob refluxo por *ca.* 1 hora a 90  $^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, para

a retirada do ácido, os tecidos foram lavados abundantemente até que o pH da solução se tornasse neutro. E por fim, os eletrodos foram secos em estufa a 60  $^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. A mistura do eletrodo foi constituída por 0,4 g do composto ativo macerado (Zn, Co, Ni ou Mn)HCF com 0,045 g de carbono amorfo e 0,01 g de grafite até obter-se uma mistura homogênea. Esta mistura foi transferida para um béquer de 10 mL e em seguida adicionou-se 0,45 g de uma solução de PVDF:NMP (10% m/m), e a suspensão permaneceu sob agitação magnética por 2 horas, para a sua homogeneização. Em seguida, imergiu-se nessa mistura o tecido de carbono previamente tratado. Por fim, os eletrodos obtidos foram secos em uma estufa à 60  $^{\circ}\text{C}$ , por 2 horas. As massas dos eletrodos foram registradas antes e após a deposição de modo a se conhecer exatamente a massa de material ativo depositada. Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula constituída por 3 eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), contendo o material ativo (ZnHCF/ CoHCF/ NiHCF/ MnHCF), contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl (KCl sat.). Para a conexão elétrica com os eletrodos de trabalho foram utilizados conectores de teflon ou polipropileno com terminais de platina. Como eletrólito, foram utilizadas soluções de 1 a 4  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As células foram conectadas aos potenciostatos VMP-3 ou SP-200 [*Bio-Logic - Science Instruments*], para a realização dos estudos eletroquímicos.

### 3. Resultados e Discussão

A partir dos padrões de DRX (Figura 1) foram identificadas as estruturas dos compostos obtidos e com o uso do *software Cellcalc*<sup>31</sup> foram calculados os parâmetros de rede da célula unitária desses compostos pelo método de mínimos quadrados. Analisando-se os difratogramas foi possível identificar na Figura 1(a) que os materiais CoHCF e NiHCF apresentam a estrutura cúbica, grupo espacial Fm-3m, característica dos compostos análogos ao Azul da Prússia (PBAs). O composto ZnHCF (Figura 1(b)) se encontra em uma estrutura romboédrica, grupo espacial R-3c e o MnHCF (Figura 1(c)) em uma estrutura monoclinica, grupo espacial P2<sub>1</sub>/c. As fichas cristalográficas utilizadas na indexação destas fases foram a 00-073-0689 para o CoHCF e NiHCF, 00-086-2076 para o ZnHCF e 00-089-0979 para o MnHCF. Os parâmetros cristalográficos determinados para esses compostos são mostrados na tabela 1S, e são similares aos parâmetros cristalográficos dos respectivos padrões referenciados. Além disso, por meio da equação de Scherrer foi possível obter o tamanho médio de cristalito ( $\tau$ ) dos compostos estudados, que variou entre 12 e 22 nm. Em materiais análogos ao azul da Prússia utilizados em reações de inserção de prótons, processos Faradâicos (com transferência de carga) na superfície contribuem de maneira significativa para a operação destes materiais em altas taxas de carga/descarga. Devido a isso o uso de materiais nanoestruturados é desejável de modo a aumentar

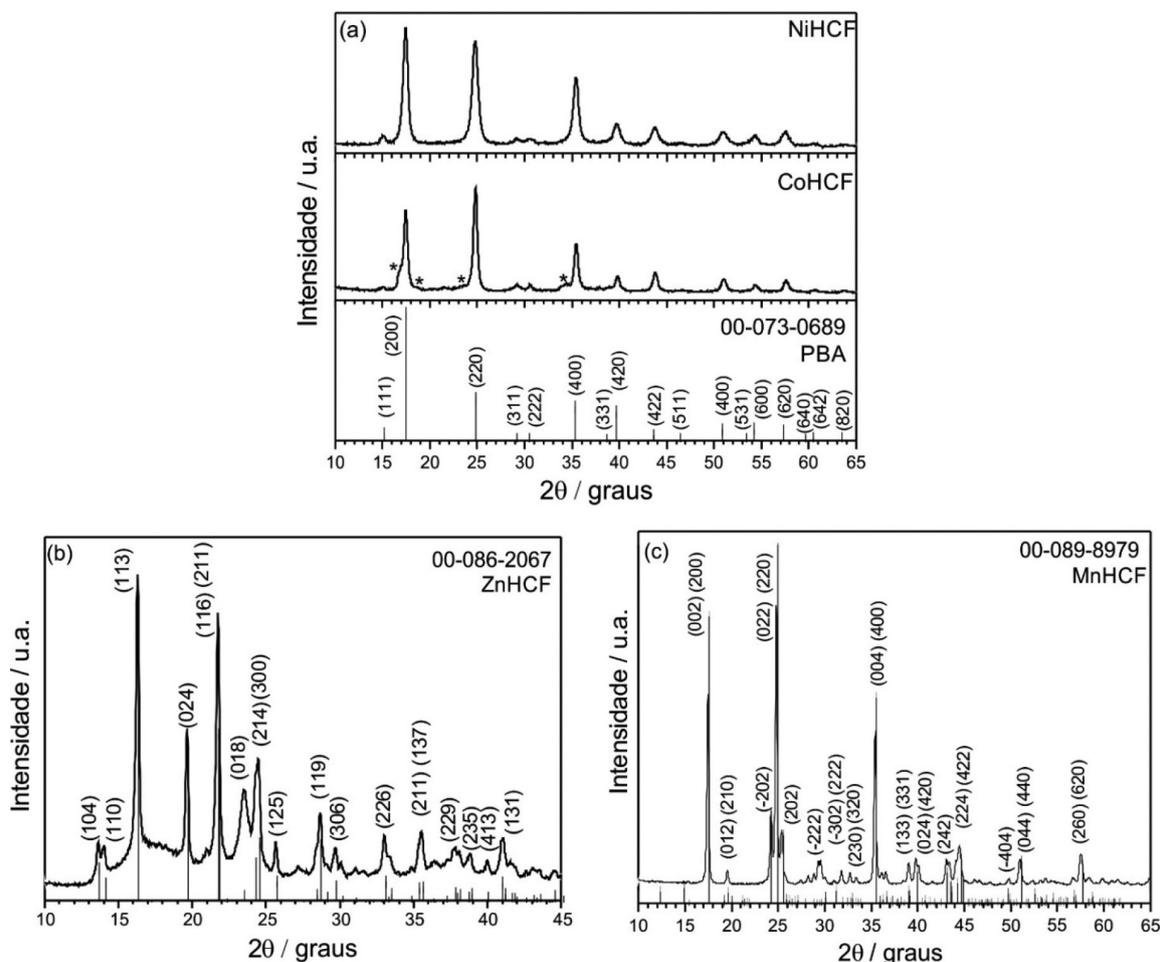
a densidade de potência e melhorar desempenho em taxas elevadas.<sup>32</sup>

Analisando-se os difratogramas da Figura 1 observa-se alterações na razão das intensidades dos picos, principalmente naqueles atribuídos aos planos (200) e (220). As intensidades dos picos podem ser influenciadas por alguns fatores, dentre eles a presença de defeitos estruturais como vacâncias dos metais envolvidos ou grupos  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , e a quantidade de moléculas de água presentes na estrutura cristalina. Além disso, a razão entre as intensidades dos picos referentes aos planos (200) e (220) é fortemente influenciada pela presença de potássio na estrutura do composto.<sup>33</sup> Na ausência dos cátions  $\text{K}^+$  no material, o pico (220) apresenta aproximadamente metade da intensidade do pico (200). Contudo, com a entrada de potássio na estrutura cristalina durante a síntese, ocorre um aumento na intensidade do pico (220). Este efeito pode ser observado em ambos os materiais na Figura 1, para os compostos de NiHCF e CoHCF, indicando que devem apresentar íons  $\text{K}^+$  em sua estrutura. Em relação ao composto CoHCF, percebe-se ainda no difratograma da Figura 1(a) a presença de pequenos picos que foram identificados por asteriscos. Estes picos não podem ser atribuídos a fase principal do material (Fm-3m),

indicando assim que há a presença de pequena quantidade de alguma fase secundária como impureza.

Para análise morfológica dos materiais estudados foi utilizada a técnica de MEV associada a fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDS), esta última para confirmação da composição química qualitativa desses materiais. É possível observar, por meio das imagens obtidas por MEV (Figura 1S) que os materiais se apresentam na forma de agregados irregulares. E a partir dos resultados obtidos por EDS (Figura 2S) foi possível identificar a presença dos metais específicos de cada um dos compostos (zinco, cobalto, níquel e manganês) além do ferro e do potássio presentes em todas as amostras. O sinal do silício identificado nos espectros se origina do substrato onde as amostras foram depositadas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) (Figura 3S) apresentam para todos os compostos uma região I referente a uma banda larga típica de  $\nu(\text{OH})$ , entre  $3750\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ . Na região II, a banda entre  $2250\text{-}17750\text{ cm}^{-1}$  referente a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . Por comparação com resultados espectroscópicos reportados na literatura, o fato da região II exibir apenas uma banda entre  $2250\text{-}17750\text{ cm}^{-1}$  referente a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , indica apenas a existência de espécies  $\text{Fe}^{2+}$  nesses



**Figura 1.** Difratogramas de raios X (DRX) obtidos para os materiais de (a) CoHCF e NiHCF, (b) ZnHCF e (c) MnHCF, indexados com os respectivos padrões

compostos;<sup>25</sup> a região III pode ser associada à banda d(H<sub>2</sub>O), entre 1700-1500 cm<sup>-1</sup>; na região IV as bandas inferiores a 700 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao alongamento e flexão linear Fe-CN e M-NC e modos de flexão angular C-Fe-C,<sup>25</sup> sendo M = Zn, Co, Ni ou Mn. E em relação as bandas das regiões V e VI, referentes ao NiHCF e MnHCF, respectivamente, centradas em torno de 984 e 1114 cm<sup>-1</sup>, ambas podem ser associadas a outros modos de vibração das ligações de grupos OH.<sup>33-38</sup>

A partir dos resultados das análises de TG (Figura 4S) observam-se perdas de massa referentes a saída de moléculas de água, desde temperatura ambiente até próximo de 200 °C. Moléculas de água adsorvidas e fracamente ligadas ao material são removidas com aquecimento em baixas temperaturas, enquanto moléculas de água de hidratação ou de cristalização apenas em temperaturas mais elevadas. As perdas de massa entre 90-200 °C foram utilizadas para o cálculo do número de moléculas de água de cristalização presentes na estrutura dos compostos. Em temperaturas mais elevadas os materiais sofrem reações de decomposição térmica com a degradação dos grupos cianeto, que podem resultar na formação de diferentes subprodutos (nitretos, óxidos, metais) a partir dos metais nos compostos (K, Fe e Mn/Co/Zn/Ni).<sup>10,35</sup>

Por meio dos resultados obtidos pela análise de FRX (tabela 2S) foi possível calcular a composição estequiométrica dos compostos estudados, em complementação aos resultados obtidos por EDS. Agregando-se a este resultado o número de águas por fórmula do composto, fornecidas pela análise de TG, e partindo do princípio de que todos os átomos de ferro estejam ligados a grupos cianeto e que o K<sup>+</sup> seja o único cátion presente nos interstícios da estrutura do material, são apresentadas as fórmulas químicas sugeridas para os materiais analisados: ZnHCF(K<sub>0,39</sub>Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].0,7H<sub>2</sub>O); CoHCF(K<sub>1,2</sub>Co<sub>1,3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].1,5H<sub>2</sub>O); NiHCF(KNi<sub>1,3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O) e MnHCF(K<sub>2</sub>Mn<sub>1,2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].0,2H<sub>2</sub>O).

Utilizou-se ainda a Espectroscopia Mössbauer como uma ferramenta para explorar os estados eletrônicos e ambiente químico dos íons de ferro presentes nas amostras preparadas. Os espectros obtidos contendo as curvas ajustadas são mostradas na Figura 5S, e os parâmetros hiperfinos resultantes dos ajustes são mostrados na tabela 3S, e incluem o deslocamento isomérico relativo ao α-Fe (&), desdobramento quadrupolar (DEq), largura de linha à meia altura (G) e a área espectral. A partir dos resultados da Figura 5S, a curva de melhor ajuste para as amostras de ZnHCF, MnHCF e NiHCF foi obtida com o uso de um único singleto, correspondente a sítios de Fe<sup>2+</sup> baixo-spin (LS). Esta condição é coerente com os resultados reportados pela literatura onde, tanto os resultados experimentais,<sup>39</sup> quanto os teóricos,<sup>40</sup> demonstram que o composto azul da Prússia apresenta em sua estrutura os estados Fe<sup>2+</sup> (LS) nos sítios associados a ligantes de campo forte (Fe(-C≡N-)<sub>6</sub>) e Fe<sup>3+</sup> (HS) nos sítios associados a ligantes de campo fraco (Fe(-N≡C-)<sub>6</sub>). O Fe presente nesses PBAs é oriundo do K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, sendo este um Fe<sup>2+</sup> (LS) ligado ao grupo CN

através do átomo de carbono. No entanto, para o ajuste adequado do espectro obtido para o composto CoHCF, além de um singleto associado ao estado de Fe<sup>2+</sup> (LS), foi necessário o uso de um duplete de menor intensidade associado a um Fe<sup>3+</sup> alto-spin (HS). A presença de íons de ferro em configuração spin-alto pode ser atribuída as impurezas existentes nesta amostra, como foi evidenciado pela difração de raios X mostrada na Figura 1(a).

O estudo eletroquímico foi conduzido utilizando-se a técnicas de Voltametria Cíclica (VC) e Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (CGPL). A voltametria cíclica é uma ferramenta usual no estudo dos eventos redox envolvidos, reversibilidade do sistema e da cinética das reações. Já a ciclagem galvanostática, ou cronopotenciometria, é a principal técnica para obtenção dos parâmetros energéticos do dispositivo, onde uma corrente constante é aplicada promovendo a carga ou descarga do dispositivo entre dois potenciais previamente delimitados. Nesta técnica são obtidos os valores de capacidade específica em unidades de mA h g<sup>-1</sup>, e informações sobre a reversibilidade redox, eficiência coulômbica e retenção de capacidade ao longo de diversos ciclos de carga/descarga. Diferentes densidades de corrente são usualmente empregadas para avaliar a capacidade específica do sistema em diferentes taxas-C.

É importante abordar inicialmente o mecanismo de operação destes dispositivos, sendo que o processo inicial de carga das baterias envolve uma reação de oxidação no eletrodo de trabalho, onde um par redox como o Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> (ou outro metal) está envolvido. Uma vez que a composto apresenta oxidação, ocorre um desequilíbrio de carga na estrutura (excesso de carga positiva), levando a uma difusão de cátions de maior mobilidade para fora da estrutura, em direção ao eletrólito. Este processo ocorre de maneira a equilibrar a carga interna na estrutura; e para cada elétron transferido, um cátion monovalente é deslocado. Na primeira carga do dispositivo, os cátions envolvidos podem ser tanto os íons K<sup>+</sup> presentes na estrutura, quanto prótons eventualmente incorporados na síntese dos materiais. Na reação de descarga do dispositivo ocorre o processo de redução (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ou outro metal) gerando novamente desequilíbrio de cargas (excesso de carga negativa) que deve ser compensado pela difusão e inserção na estrutura de cátions presentes no eletrólito; neste caso, os prótons presentes no eletrólito fortemente ácido. A quantidade de carga transferida reversivelmente, a eficiência coulômbica, a cinética reacional (tanto para os processos de transporte iônico quanto eletrônico), a estabilidade química e estrutural dos materiais, entre outras propriedades, irá determinar os parâmetros energéticos do dispositivo.

As propriedades eletroquímicas dos materiais hexacianoferratos (HCFs) frente a inserção de prótons foram inicialmente caracterizadas por VC. Características sobre a reversibilidade das reações podem ser também analisadas por meio dessa técnica. As análises foram realizadas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>, em velocidade de varredura

de 0,4 mV s<sup>-1</sup>, em faixas de potencial de -0,25 a 1,8 V para os materiais ZnHCF, CoHCF e NiHCF e de 0,1 a 1,7 V para o MnHCF.

Os voltamogramas para os diferentes materiais (Figura 2) apresentam uma série de picos catódicos (região de corrente negativa, referente a eventos de redução) e picos anódicos (região de corrente positiva, referente a eventos de oxidação). Uma análise destas curvas indica que, nas condições estudadas, os materiais apresentam baixa reversibilidade química/estrutural ao longo dos ciclos, principalmente os materiais ZnHCF, CoHCF e MnHCF. Os voltamogramas apresentam mudanças significativas no perfil das curvas e grandes alterações na corrente dos picos observados. No entanto, para o material NiHCF observa-se maior estabilidade das curvas após ciclos consecutivos. As alterações observadas do primeiro para o quinto ciclo dos materiais ZnHCF, CoHCF e MnHCF evidenciam mudanças significativas nos processos redox, com o desaparecimento de picos, deslocamentos e junções de alguns eventos. Estes resultados, ainda que preliminares, indicam que baterias de prótons baseadas nestes materiais devem apresentar baixa reversibilidade. Por outro lado, para o NiHCF, o perfil da curva de VC apresenta maior reversibilidade com um par redox principal em torno de 0,3V, que é preservado ao longo dos ciclos.

Essa baixa reversibilidade pode estar associada a diversos fatores, mas quando ocorre já nos ciclos iniciais está relacionada principalmente a alterações químicas e/ou estruturais irreversíveis nos materiais ativos. Este efeito pode, algumas vezes, ser controlado através da escolha adequada da faixa de potencial utilizada (estados carregado e descarregado) que determina o nível de oxidação e redução do sistema. A escolha apropriada deve abranger um par redox (ou pares) que permita maior reversibilidade do sistema, mantendo-se dentro dos limites da janela de estabilidade do eletrólito utilizado.

Nos sistemas HCFs, é comumente observado que o par redox principal, dentro da janela do eletrólito ácido utilizado, é o Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Já é bastante conhecido que PBAs apresentam em sua estrutura cristalina uma série de vacâncias estruturais, principalmente de espécies [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>, que são compensadas pela presença de moléculas de água de coordenação aos metais. Sabe-se também que os íons metálicos na estrutura podem se encontrar tanto em sítios de baixo-spin (quando ligados ao carbono do grupo -CN) ou de alto-spin (quando ligados ao nitrogênio do -CN). Essa heterogeneidade estrutural e química leva a diferentes potenciais redox dos metais envolvidos. Além do par Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, outros podem ainda estar envolvidos como por exemplo o Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>. A identificação exata dos processos redox envolvidos nestes materiais é usualmente uma tarefa complexa, que exige o uso de técnicas analíticas e espectroscópicas, como a espectroscopia Mössbauer e principalmente a absorção de raios X em fonte Síncrotron, associadas a experimentos *in situ*, de modo a explorar os estados eletrônicos no sistema

durante operação. Mas sabe-se que o par Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> é o principal responsável pela atividade redox nestes sistemas com um potencial tipicamente na região entre 0,3 – 0,6 V,<sup>41</sup> mas que pode se estender até próximo de 1,0 V.<sup>42</sup>

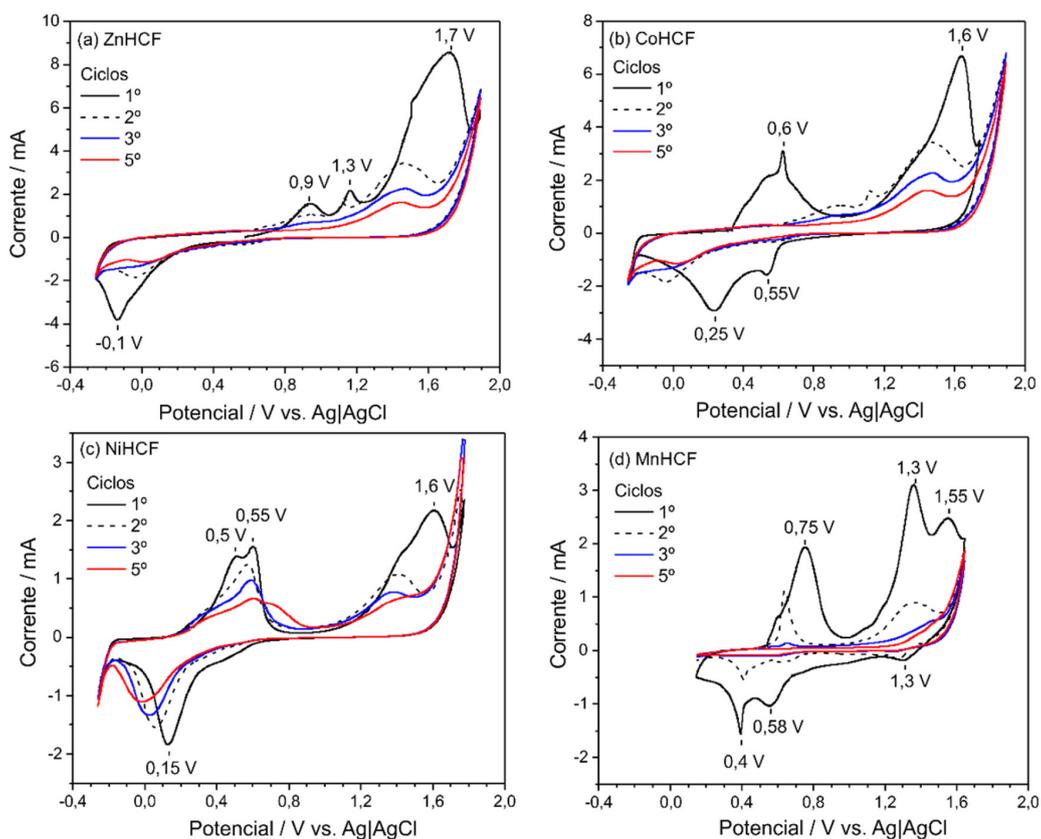
Deste modo, estudos para análise do desempenho energético dos dispositivos pela técnica de CGPL foram realizados numa faixa de potencial mais estreita de 0 – 1,2 V.

Para a avaliação do desempenho energético durante os processos de carga/descarga e da reversibilidade dos dispositivos foi utilizada a técnica de ciclagem galvanostática de carga e descarga com limitação de potencial (CGPL). Por convenção, a intensidade das correntes aplicadas no processo foi baseada na taxa-C, que está relacionada a densidade de corrente que o dispositivo fornece. Uma corrente de carga (ou descarga) equivalente a taxa 1C promove a carga do dispositivo em um intervalo de tempo de uma hora. Para múltiplos de C, como 2C, 5C, 10C, o tempo em horas para a completa ciclagem seja de carga ou descarga, será o inverso do valor da taxa correspondente, ou 0,5, 0,2 e 0,1 horas, respectivamente. Analogamente, pode ser usado o mesmo raciocínio para as mais lentas, C/2, C/5, C/10, cujo tempo será de 2, 5 e 10 horas. Sendo assim, o produto da taxa-C utilizada pelo tempo será sempre igual a 1.<sup>43</sup>

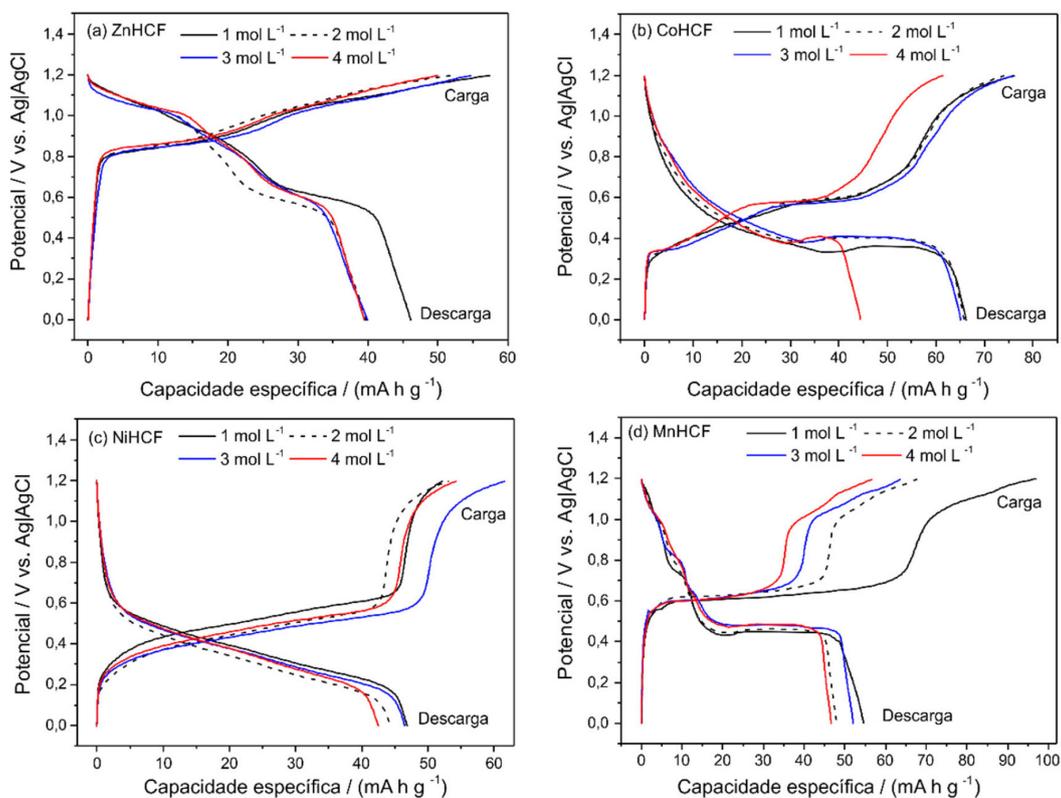
As análises de carga e descarga foram realizadas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em concentrações de 1 a 4 mol L<sup>-1</sup> em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V, para todos os quatro materiais. Os gráficos da Figura 3(a) – (d) apresentam os resultados para o primeiro ciclo de carga e descarga, a uma taxa 0,5C. Como feito usualmente com este tipo de informação, as curvas foram separadas de modo a indicar os eventos de carga (potencial crescente de 0 – 1,2 V) e descarga (potencial decrescente de 1,2-0 V) e suas respectivas capacidades específicas pelo eixo das abscissas. As curvas indicam capacidades típicas da ordem de 50-60 mA h g<sup>-1</sup>, mas algumas vezes dependentes da concentração do eletrólito utilizado.

Para avaliação mais precisa dos potenciais e eventos redox envolvidos foram utilizadas as chamadas curvas de capacidade diferencial (dQ/dV), apresentadas na Figura 4. Estas informações são obtidas através da primeira derivada das curvas de carga/descarga. Para isso foram utilizadas as curvas mostradas na Figura 3(a) – (d), obtidas em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As derivadas dQ/dV resultantes são mostradas na Figura 4 e assemelham-se a curvas de voltametria cíclica. Mas, diferente da VC, que envolve principalmente processos de transporte e transferência de carga na superfície dos eletrodos, as curvas dQ/dV envolvem transferência de carga e transporte de íons em todo o volume de material ativo presente no eletrodo. É uma informação útil na análise dos eventos redox e mecanismos reacionais do processo.

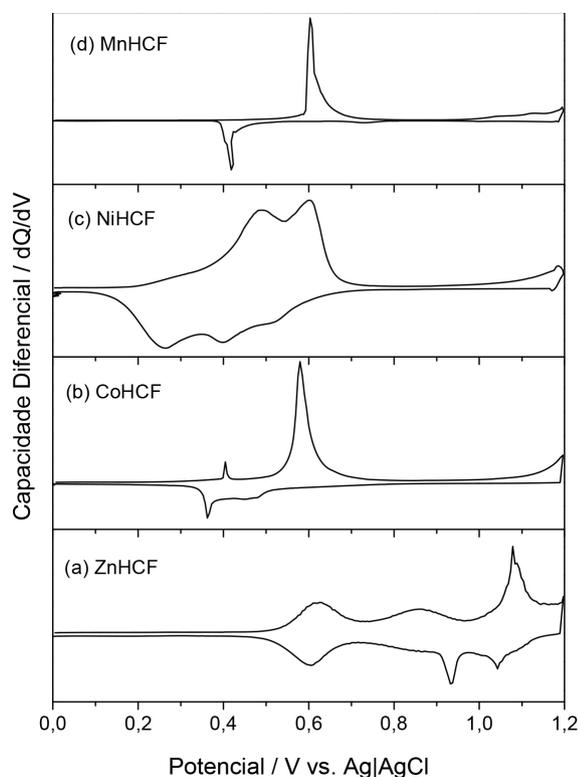
Para o ZnHCF, as curvas para soluções de 2 a 4 mol L<sup>-1</sup> apresentam valores de capacidade específica, durante o processo de descarga, próximas de 40 mA h g<sup>-1</sup>. Já para o eletrólito de 1 mol L<sup>-1</sup> a capacidade foi mais elevada, igual a 46 mA h g<sup>-1</sup>. As curvas apresentam uma série de



**Figura 2.** Curvas de VC do 1º, 2º, 3º e 5º ciclo obtidas para os materiais de (a) ZnHCF, (b) CoHCF, (c) NiHCF, (d) MnHCF, em solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para velocidade de varredura de 0,4 mV s<sup>-1</sup>



**Figura 3.** Curvas de CGPL obtidas para os materiais de (a) ZnHCF (b) CoHCF (c) NiHCF (d) MnHCF, em soluções de 1 a 4 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em taxa 0,5C



**Figura 4.** Curvas de Capacidade diferencial calculadas usando-se o segundo ciclo de carga e descarga em taxa 0,5 C com eletrólito 1,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtidas para os materiais de (a) ZnHCF, (b) CoHCF, (c) NiHCF e (d) MnHCF, em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V

pequenos patamares, mas com potencial médio de carga/descarga em torno de 0,9 V. A análise da curva dQ/dV na Figura 4 permite identificar a ocorrência de três eventos redox distintos localizados em torno de 0,6 V, 0,9 V e 1,1 V. Esse resultado corrobora com a ideia de que os picos se referem a um mesmo par redox de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, em ambientes químicos e/ou em estados eletrônicos diferentes, pelo fato do Zn não possuir par redox.

Em relação ao material CoHCF, as soluções com concentrações de 1 a 3 mol L<sup>-1</sup> levaram a capacidades específicas da ordem de 70 mA h g<sup>-1</sup>, enquanto em 4 mol L<sup>-1</sup> a capacidade específica reduziu significativamente. Este material apresenta um potencial médio de carga/descarga da ordem de 0,5 V, mas com curvas apresentando certas irregularidades em um perfil não-monotônico. Isso sugere possivelmente efeitos de degradação do material que levam a uma baixa reversibilidade. A curva dQ/dV do CoHCF mostra a presença de dois pares redox distintos, sendo um torno de 0,4 V e outro mais intenso em aproximadamente 0,6 V.

No caso do NiHCF, as curvas mostraram capacidades específicas de descarga muito próximas, em torno de 45 mA h g<sup>-1</sup>. As curvas de carga/descarga apresentam um perfil bastante adequado para este tipo de aplicação, sendo elas monotônicas e com potencial médio em cerca de 0,5 V. Este tipo de curva observada para o composto NiHCF onde o potencial do eletrodo varia de forma contínua e suave,

indica um comportamento de solução sólida.<sup>6,43-48</sup> Como abordado anteriormente, durante os eventos de carga ou descarga, a atividade redox do material leva a desinserção ou inserção, respectivamente, de íons na estrutura. A alteração dos estados eletrônicos e a variação gradual da concentração de íons (prótons) no interior da estrutura leva a uma variação contínua e monotônica da energia livre do sistema, se comportando como uma solução sólida.<sup>6,44-49</sup> Uma vez que o potencial do eletrodo é diretamente dependente da sua energia livre, o potencial também varia monotonicamente como observado na Figura 3(c). A derivada dQ/dV do NiHCF indica a ocorrência de dois eventos redox distintos, mas muito próximos em torno de 0,4 V. Como mencionado anteriormente, a correta atribuição de eventos redox observados neste tipo de material exige muitas vezes estudos adicionais por técnicas espectroscópicas *in situ*. Estes pares podem ser tanto atribuídos a ambos Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>, ou unicamente ao Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> em diferentes ambientes químicos na estrutura.

A variabilidade química e estrutural em sólidos eletroativos pode alterar significativamente o potencial redox das espécies. Dados reportados por Goodenough, demonstraram que o potencial do par redox Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> pode mudar de forma significativa em função do ambiente no qual se encontra, com variações de até 800 mV dependendo do ambiente químico ou dos ânions ligados aos átomos de ferro.<sup>50,51</sup> Além disso, outros estudos demonstraram que pequenas diferenças nos arranjos da coordenação local do FeO<sub>4</sub>, como a orientação, o tamanho e distorções, influenciam fortemente o potencial do par redox em polimorfos de Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>.<sup>52</sup> Na literatura diversos estudos eletroquímicos de PBAs em meio aquoso, indicam que o potencial do par redox Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> pode ocorrer com valores entre 0,4 e 1,0 V.<sup>11,20,41,48,49,53</sup>

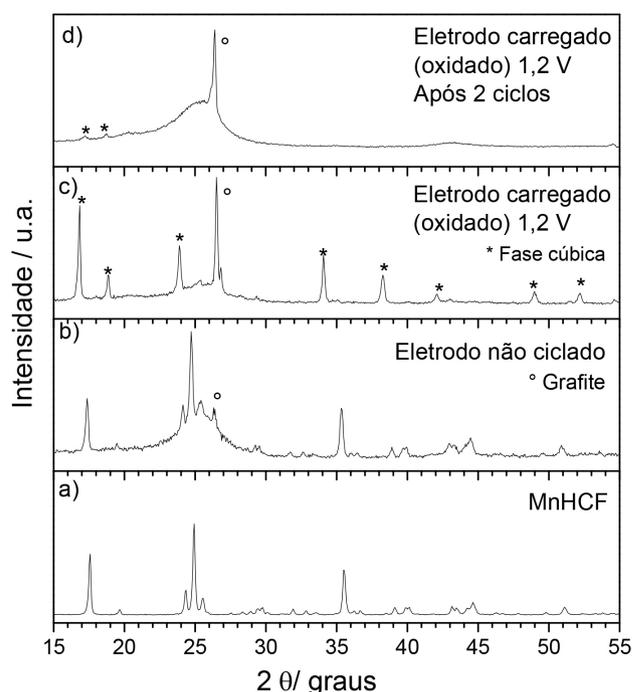
No caso do composto NiHCF, acreditamos que apenas o par Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> seja a espécie eletroativa uma vez que a capacidade de energia obtida para este material é mais adequada a transferência de apenas um elétron por fórmula do composto. Caso ambos, Ni e Fe, apresentassem atividade redox a capacidade obtida seria superior, por envolver a transferência de dois elétrons por fórmula.

Em relação ao MnHCF, percebe-se um aspecto muito negativo no comportamento eletroquímico do sistema nestas condições; a capacidade de carga é muito superior a capacidade de descarga obtida. Essa baixa eficiência coulômbica revela a ocorrência de processos irreversíveis e de degradação do material ativo. Nota-se que a curva de descarga ocorre em um patamar bem definido em cerca de 0,4 V, enquanto a carga se dá em dois eventos - um patamar em torno de 0,6 V e outro acima de 1 V. A irreversibilidade deste sistema MnHCF em meio ácido é ainda mais evidente quando se avalia a capacidade específica das curvas ao longo de ciclos sucessivos de carga/descarga. A Figura 6S(a) (material suplementar) mostra que apenas ao longo de três ciclos sucessivos realizados de 0 – 1,2 V a capacidade de descarga se reduz de 60 para 20 mA h g<sup>-1</sup>, sendo

progressivamente degradada. Mesmo com a diminuição do potencial superior para 0,9 V, de maneira a evitar o evento de oxidação acima de 1 V, o material mostra significativa degradação e irreversibilidade (Figura 6(b)S). Isso evidencia que ambos os eventos contribuem para a degradação deste material durante operação. Um aspecto relevante a se observar nas curvas de carga/descarga do MnHCF é o perfil na forma de um patamar muito bem definido em torno de 0,4 – 0,6 V. Esse perfil fica evidente na curva  $dQ/dV$  (Figura 4), onde o MnHCF mostra dois picos muito estreitos e bem definidos em torno de 0,6 V. Este perfil é característico de eventos redox no estado sólido onde o material passa por uma transição de fase de primeira ordem durante o evento, coexistindo duas fases numa transição descontínua. Como analisado inicialmente, o MnHCF se encontra em uma estrutura monoclinica de grupo espacial  $P2_1/c$ . A sua resposta eletroquímica sugere que o material sofre uma transição e consequente degradação durante os eventos de oxidação.

De maneira a explorar este efeito, foram feitas análises de DRX em eletrodos submetidos a diferentes estados de carga (oxidação). Foram analisados um eletrodo no estado inicial, um eletrodo submetido a carga (oxidação) até 1,2 V e outro submetido a 2 ciclos de carga/descarga e mantido ao fim no estado carregado (oxidado). Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 5. O difratograma da amostra MnHCF foi inserido na Figura 5(a) para comparação. Todos os difratogramas apresentam uma banda larga de espalhamento em torno de 25 graus devido ao tecido de carbono utilizado na deposição dos eletrodos (Figura 7S). Há ainda um pico característico do grafite utilizado na mistura do eletrodo, identificado por um círculo nos difratogramas.<sup>54</sup> O eletrodo inicial apresenta assim picos referentes ao MnHCF e grafite (Figura 5(b)). Percebe-se que após oxidação, o difratograma do eletrodo apresentou alterações significativas (Figura 5(c)), evidenciando a formação de uma nova fase, identificada por um asterisco nos difratogramas. Esta nova fase pode ser atribuída a estrutura cúbica característica dos compostos PBAs anteriormente descritos. Este tipo de transição do sistema monoclinico para o sistema cúbico no composto MnHCF já foi observado anteriormente.<sup>55</sup> Finalmente, a Figura 5(d) mostra o difratograma do eletrodo submetido a apenas dois ciclos de carga/descarga, onde predomina o sinal referente ao tecido de carbono e ao grafite, com um desaparecimento quase completo de fases cristalinas referentes ao composto MnHCF. Isso reforça a discussão anterior sobre a degradação deste material. A degradação pode estar associada a formação de duas longas ligações Mn–N (2,42 Å) durante a transição de fase monoclinico para a fase cúbico do material,<sup>56-60</sup> que levam a um enfraquecimento destas ligações, desestabilizando a estrutura e causando a dissolução de íons de Mn no eletrólito.

Uma vez que o material MnHCF não se mostrou viável para as aplicações desejadas, o estudo se concentrou apenas nos compostos ZnHCF, CoHCF e NiHCF. Estes materiais

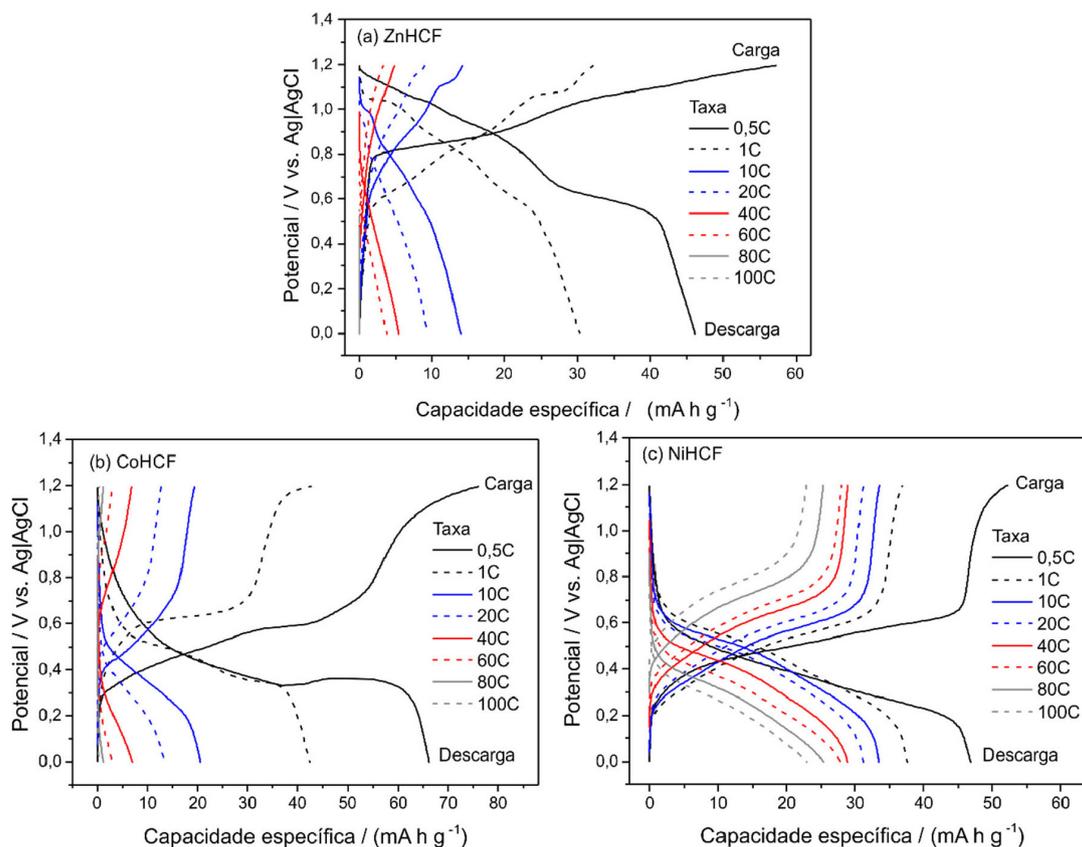


**Figura 5.** Difratogramas de raios X (DRX) obtidos para o material de MnHCF e eletrodos antes e após a realização de ciclos de CGPL em soluções de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e em faixa de potencial de 0,0 – 1,2 V

foram estudados no eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , realizando-se diversos ciclos consecutivos de carga/descarga e em diferentes taxas-C, de modo a avaliar capacidades específicas e reversibilidade (Figura 6).

Em todos os gráficos da Figura 6 foi possível observar uma queda de capacidade específica conforme a taxa C foi aumentando. Essa redução é esperada e normalmente observada, devido aos efeitos de queda ôhmica em função da resistência intrínseca da célula, mas principalmente devido as limitações na velocidade das reações de inserção/desinserção iônica. Tais processos são essencialmente limitados pela difusão iônica em estado sólido na estrutura cristalina do material ativo e pela condutividade eletrônica do material.<sup>61</sup>

Em relação ao ZnHCF, a Figura 6(a) mostra que a capacidade específica deste material é da ordem  $46 \text{ mA h g}^{-1}$  em taxa 0,5C. Mas, no entanto, sua capacidade reversível decresce rapidamente quando operado em taxas elevadas. Especificamente no caso deste material, observou-se que a perda de capacidade está associada também a degradação ou lixiviação do material durante uso. Como sugerido por Zhang, L. *et al.*,<sup>62</sup> a solução eletrolítica incolor utilizada nos experimentos pode se tornar amarelada em consequência da dissolução dos ânions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Outro aspecto relevante já reportado na literatura sobre o composto ZnHCF é a sua possível instabilidade em meio aquoso. Em um estudo realizado com inserção de íons  $\text{K}^+$  em solução de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  os autores discutem que o ZnHCF de estrutura ortorrômbica pode apresentar instabilidade e levar a lixiviação do material e consequente degradação da capacidade reversível.



**Figura 6.** Curvas de CGPL obtidas em soluções de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para os materiais de (a) ZnHCF (b) CoHCF (c) NiHCF em taxas variadas de 0,5C a 100C e em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V

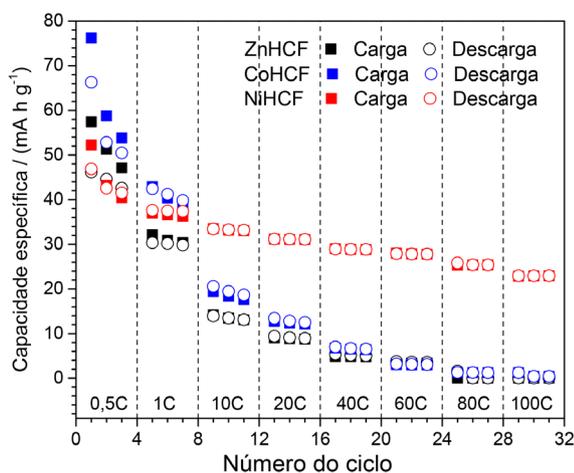
A Figura 6(b) mostra que o composto CoHCF apresenta inicialmente em taxa de 0,5C e capacidade em torno de  $65 \text{ mA h g}^{-1}$ , e que também decresce muito rapidamente em taxas elevadas, ficando praticamente inoperante. Observa-se que este material também não é adequado ao uso em baterias de inserção de prótons, o que pode estar relacionado a uma possível transição de fase material durante a operação. Como discutido anteriormente para o composto MnHCF, o perfil de carga/descarga do CoHCF também apresenta patamares bem definidos e curva  $dQ/dV$  com picos estreitos e intensos, indicando transição de primeira ordem durante atividade redox com inserção de prótons. Apesar de não apresentar degradação tão severa quanto o MnHCF, tem baixa reversibilidade e estabilidade eletroquímica.

Por outro lado, as curvas de CGPL do material de NiHCF (Figura 6(c)) indicam solução sólida,<sup>6,43-48</sup> observa-se também que à medida que a taxa C aumenta, sua capacidade específica diminui, passando de  $47 \text{ mA h g}^{-1}$  em taxa 1C para  $24 \text{ mA h g}^{-1}$  em taxa 100C. Esse aumento da taxa C utilizada leva a perda de 50% na capacidade reversível, o que é um aspecto relevante e positivo sobre este sistema. A redução de capacidade reversível com o aumento da taxa C deve-se a diversos fatores, mas principalmente ao transporte eletrônico na célula e eletrodos e a cinética de transferência eletrônica e iônica na atividade redox.<sup>63</sup>

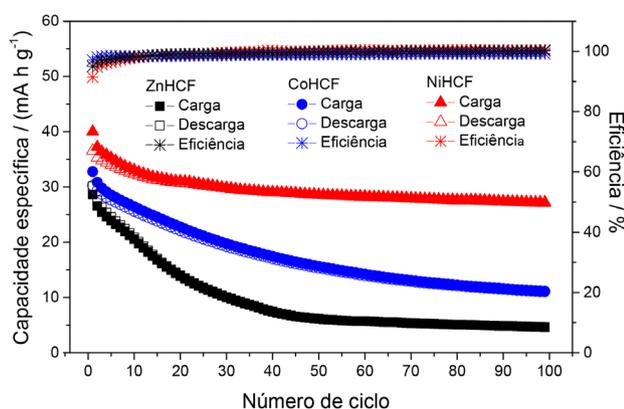
Os dados de capacidade reversível em diferentes taxas, obtidos da Figura 6, foram organizados na Figura 7. Nesta

Figura fica mais claro a retenção de capacidade dos materiais ao longo de vários ciclos em diferentes taxas C. Esse resultado confirma que os materiais ZnHCF e CoHCF não se aplicam ao uso em taxas elevadas, sendo adequados apenas para taxa 1C e inferior. Mas, o decréscimo de capacidade reversível observado ao longo dos 3 ciclos em uma mesma taxa, mostra o efeito da degradação e irreversibilidade destes materiais. Entretanto, para o NiHCF, observa-se que o aumento da taxa até 100C levou a uma perda de capacidade próxima de 50%, indicando que esse material apresenta ótimo desempenho eletroquímico em taxas elevadas. Este resultado mostra também que o NiHCF tem alta reversibilidade eletroquímica. O melhor desempenho pode ser atribuído a fatores químicos e estruturais, como a maior estabilidade química do sistema em meio ácido, mas principalmente pelo comportamento eletroquímico na inserção e desinserção iônica na forma de uma solução sólida, sem transições de fase durante operação.

No que se refere a eficiência coulômbica e reversibilidade, a Figura 8 apresenta resultados também bastante relevantes para o composto NiHCF. Essa Figura mostra os valores de capacidade reversível e eficiência coulômbica ao longo de 100 ciclos de carga/descarga realizados em taxa 2C. Como observado anteriormente os materiais ZnHCF e CoHCF apresentam baixam reversibilidade e significativa redução da capacidade ao longo de ciclos sucessivos. Já o NiHCF apresenta uma boa retenção de capacidade e se destaca



**Figura 7.** Curvas de retenção da capacidade específica obtidas por CGPL em soluções de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em taxas variadas de 0,5C a 100C e em faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V, para os materiais de ZnHCF, CoHCF e NiHCF



**Figura 8.** Curvas de variação da capacidade e eficiência obtidas por CGPL em solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em taxa de 2C durante 100 ciclos, para os materiais de ZnHCF, CoHCF e NiHCF

como um material relevante para aplicação como eletrodo em baterias de inserção de prótons.

#### 4. Conclusões

Os estudos realizados neste trabalho demonstraram que os compostos hexacianoferratos são promissores para uso como eletrodos em baterias de inserção de prótons. Embora esses materiais apresentem geralmente uma estrutura cúbica de face centrada, outras fases estruturais também podem ser observadas. Entre os materiais analisados, o ZnHCF e o MnHCF não apresentaram a estrutura cúbica característica dos hexacianoferratos, que foi observada nos compostos CoHCF e NiHCF. A avaliação eletroquímica desses materiais em reações de inserção de prótons utilizando um eletrólito fortemente ácido, indicou que a maioria deles apresenta desempenho insatisfatório para aplicação em baterias, com baixa reversibilidade e retenção limitada da capacidade reversível. Os compostos ZnHCF e MnHCF, que não possuem estrutura cúbica, apresentaram instabilidade química e

estrutural, resultando em degradação e dissolução durante os ciclos de operação. Além disso, uma transição de fase foi observada no MnHCF, acarretando uma degradação severa ao longo dos ciclos iniciais. O CoHCF também apresentou um desempenho eletroquímico insatisfatório, com transições de fase durante os ciclos de carga e descarga, como evidenciado pelo perfil das curvas obtidas. Por outro lado, o NiHCF destacou-se, apresentando uma boa capacidade energética, alcançando aproximadamente  $55 \text{ mA h g}^{-1}$  em condições usuais de operação com baixas taxas de carga e descarga (0,5C – 1C). Em taxas mais elevadas (1C – 10C), o material manteve capacidades de cerca de  $35 \text{ mA h g}^{-1}$ , com boa reversibilidade e eficiência coulômbica. Além disso, o NiHCF demonstrou uma notável capacidade de operação em taxas extremamente elevadas (100C), com uma capacidade de cerca de  $25 \text{ mA h g}^{-1}$ . Esses resultados ressaltam o potencial do NiHCF para o desenvolvimento de baterias recarregáveis de inserção de prótons, oferecendo uma alternativa viável com vantagens como baixo custo, segurança, boa densidade de energia e altíssima densidade de potência.

#### Informações Suplementares

A seção de informações suplementares contém tabelas com os parâmetros cristalográficos obtidos por DRX, com os resultados obtidos por FRX e com os parâmetros hiperfinos obtidos por Espectroscopia Mössbauer, para os compostos sintetizados, bem como as imagens obtidas por MEV e as Figuras com os resultados de análise termogravimétrica, espectros de EDS, IV, Espectroscopia Mössbauer; além do difratograma obtido para o tecido de carbono utilizado em estudo de DRX ex-situ para os compostos de MnHCF; encontram-se disponíveis, gratuitamente, em <https://rvq.sbjq.org.br/>.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro. E ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), ao Centro de Microscopia da UFMG e ao Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri), pelas análises de caracterização físico-química.

#### Contribuições do Autor

Lorena Almeida Cadête Costa foi responsável pela pesquisa e redação do rascunho original do manuscrito e juntamente com Luciano Andrey Montoro realizaram a conceituação e análise de dados. Lorena Costa, Luciano

Montoro, Tulio Matencio, Débora Alois de Abreu Martins, José Domingos Ardisson e Luciana Flavia de Almeida Romani, foram responsáveis pela redação-revisão e edição do manuscrito. Ademais, as análises de DRX de pó e Mössbauer foram realizadas por José Domingos Ardisson e a análise de DRX *ex-situ* pela Luciana Romani. Todos os autores aprovam a submissão do manuscrito.

## Referências Bibliográficas

- Karden, E.; Ploumen, S.; Fricke, B.; Miller, T.; Snyder, K.; Energy storage devices for future hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources* **2007**, *168*, 2. [Crossref]
- Kim, S. W.; Seo, D. H.; Ma, X.; Ceder, G.; Kang, K.; Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 710. [Crossref]
- Jorges, E. E. M.; Quintino, A. M. N.; Santos, D. M. F.; Economic analysis of lithium-ion battery recycling. *AIMS Energy* **2023**, *11*, 960. [Crossref]
- Goodenough, J. B.; Kim, Y.; Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 587. [Crossref]
- Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J.; A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 797. [Crossref] [PubMed]
- Siperko, L. M.; Kuwana, T.; Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films: I. Cupric hexacyanoferrate. *Journal of the Electrochemical Society* **1983**, *130*, 396. [Crossref]
- Hannan, M. A.; Lipu, M. H.; Hussain, A.; Mohamed, A.; A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *78*, 834. [Crossref]
- Jaiswal, A.; Lithium-ion battery based renewable energy solution for off-grid electricity: A techno-economic analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *72*, 922. [Crossref]
- Chao, D.; Zhou, W.; Xie, F.; Ye, C.; Li, H.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z.; Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications. *Science advances* **2020**, *6*, 4098. [Crossref] [PubMed]
- Chen, S.; Gao, Z.; Sun, T.; Safety challenges and safety measures of Li-ion batteries. *Energy Science & Engineering* **2021**, *9*, 1647. [Crossref]
- Peng, X.; Guo, H.; Ren, W.; Su, Z.; Zhao, C.; Vanadium hexacyanoferrate as high-capacity cathode for fast proton storage. *Chemical Communications* **2020**, *56*, 11803. [Crossref] [PubMed]
- Zhou, A.; Cheng, W.; Wang, W.; Zhao, Q.; Xie, J.; Zhang, W.; Gao, H.; Xue, L.; Li, J.; Hexacyanoferrate-type Prussian blue analogs: principles and advances toward high-performance sodium and potassium ion batteries. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 2000943. [Crossref]
- Lamprecht, X.; Speck, F.; Marzak, P.; Cherevko, S.; Bandarenka, A. S.; Electrolyte effects on the stabilization of Prussian blue analogue electrodes in aqueous sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022**, *14*, 3515. [Crossref] [PubMed]
- Solchenbach, S.; Metzger, M.; Egawa, M.; Beyer, H.; Gasteiger, H. A.; Quantification of PF<sub>5</sub> and POF<sub>3</sub> from side reactions of LiPF<sub>6</sub> in Li-Ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2018**, *165*, A3022. [Crossref]
- Bae, H.; Kim, Y.; Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review. *Materials Advances* **2021**, *2*, 3234. [Crossref]
- Harper, G.; Sommerville, R.; Kendrick, E.; Driscoll, L.; Slater, P.; Stolkin, R.; Walton, A.; Cristensen, P.; Heidrich, O.; Lambert, S.; Abbott, A.; Ryder, K.; Gaines, L.; Anderson, P.; Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature* **2019**, *575*, 75. [Crossref]
- Li, M.; Maisuradze, M.; Sciacca, R.; Hasa, I.; Giorgetti, M.; A Structural Perspective on Prussian Blue Analogues for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Batteries & Supercaps* **2023**, *6*, e202300340. [Crossref]
- Gao, X.; Zhang, H.; Liu, X.; Lu, X.; Flexible Zn-ion batteries based on manganese oxides: progress and prospect. *Carbon Energy* **2020**, *2*, 387. [Crossref]
- Li, W.; Xu, C.; Yang, Z.; Yu, H.; Li, W.; Zhang, L.; Shui, M.; Shu, J.; Sodium manganese hexacyanoferrate as ultra-high rate host for aqueous proton storage. *Electrochimica Acta* **2022**, *401*, 139525. [Crossref]
- Wu, X.; Qiu, S.; Xu, Y.; Ma, L.; Bi, X.; Yuan, Y.; Wu, T.; Shahbazian-Yassar, R.; Lu, J.; Ji, X.; Hydrous nickel-iron Turnbull's blue as a high-rate and low-temperature proton electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 9201. [Crossref] [PubMed]
- Xia, M.; Zhang, X.; Yu, H.; Yang, Z.; Chen, S.; Zhang, L.; Shui, M.; Shie, Y.; Shu, J.; Hydrogen bond chemistry in Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> host for aqueous NH<sub>4</sub><sup>+</sup> batteries. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *421*, 127759. [Crossref]
- Zhang, X.; Xia, M.; Liu, T.; Peng, N.; Yu, H.; Zheng, R.; Zhang, L.; Shui, M.; Shu, J.; Copper hexacyanoferrate as ultra-high rate host for aqueous ammonium ion storage. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *421*, 127767. [Crossref]
- Jiang, H.; Shin, W.; Ma, L.; Hong, J. J.; Wei, Z.; Liu, Y.; Zhang, S.; Wu, X.; Xu, Y.; Guo, Q.; Subramanian, M. A.; Stickle, W. F.; Wu, T.; Lu, J.; Ji, X.; A high-rate aqueous proton battery delivering power below -78 °C via an unfrozen phosphoric acid. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 2000968. [Crossref]
- Li, J.; Yan, H.; Xu, C.; Liu, Y.; Zhang, X.; Xia, M.; Zhang, L.; Shu, J.; Insights into host materials for aqueous proton batteries: structure, mechanism and prospect. *Nano Energy* **2021**, *89*, 106400. [Crossref]
- Yang, J.; Hou, W.; Ye, L.; Hou, G.; Yan, C.; Zhang, Y.; Vanadium hexacyanoferrate Prussian blue analogs for aqueous proton storage: excellent electrochemical properties and mechanism insights. *Small* **2024**, *2*, 2305386. [Crossref] [PubMed]
- Xu, C.; Yang, Z.; Zhang, X.; Xia, M.; Yan, H.; Li, J.; Yu, H.; Zhang, L.; Shu, J.; Prussian blue analogues in aqueous batteries and desalination batteries. *Nano-micro letters* **2021**, *13*, 1. [PubMed] [Link]

27. Wu, X.; Hong, J. J.; Shin, W.; Ma, L.; Liu, T.; Bi, X.; Yuan, Y.; Qi, Y.; Surta, T. W.; Huang, W.; Neufeind, J.; Wu, T.; Greaney, P. A.; Lu, J.; Ji, X.; Diffusion-free Grotthuss topochemistry for high-rate and long-life proton batteries. *Nature Energy* **2019**, *4*, 123. [[Crossref](#)]
28. Boldt, I. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015. [[Link](#)]
29. Mendes, J. O. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017. [[Link](#)]
30. Brand, R. A.; Normos Mössbauer fitting program, User's guide, Wissensch, Wissenschaftlich Elektrik GmbH, Starnberg, 1995.
31. Miura, H.; A unit cell parameter refinement program on windows computer. *Nihon Kessho Gakkaishi* **2003**, *45*, 145. [[Crossref](#)]
32. Costa, L. A. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2020. [[Crossref](#)]
33. Ojwang, D. O.; Grins, J.; Wardecki, D.; Valvo, M.; Renman, V.; Häggström, L.; Ericsson, T.; Gustafsson, T.; Mahmoud, A.; Hermann, R. P.; Svensson, G.; Structure characterization and properties of K-containing copper hexacyanoferrate. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 5924. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
34. Hu, M.; Furukawa, S.; Ohtani, R.; Sukegawa, H.; Nemoto, Y.; Reboul, J.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y.; Synthesis of Prussian blue nanoparticles with a hollow interior by controlled chemical etching. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *4*, 984. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
35. Lippincott, E. R.; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3532. [[Crossref](#)]
36. Socrates, G.; Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, 3a. ed., John Wiley & Sons, 2004.
37. Tsiafoulis, C. G.; Trikalitis, P. N.; Prodromidis, M. I. J. E. C.; Synthesis, characterization and performance of vanadium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 1398. [[Crossref](#)]
38. Yang, T.; Gao, J.; Zhou, L.; He, Q.; Chen, S.; He, P.; Jia, B.; Lei, H.; Dong, F.; Zhang, H.; Tailored manganese hexacyanoferrate/graphene oxide nanocomposites: One-pot facile synthesis and favorable capacitance behavior for supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2020**, *31*, 2720. [[Crossref](#)]
39. Kumar, A.; Yusuf, S. M.; Keller, L.; Structural and magnetic properties of Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>].4H<sub>2</sub>O. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, *71*, 054414. [[Crossref](#)]
40. Wojdeł, J. C.; Moreira, I. P. R.; Bromley, S. T.; Illas, F.; Prediction of half-metallic conductivity in Prussian Blue derivatives. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2032. [[Crossref](#)]
41. Gavriel, B.; Bergman, G.; Turgeman, M.; Nimkar, A.; Elias, Y.; Levi, M. D.; Sharon, D.; Shpigel, N.; Aurbach, D.; Aqueous proton batteries based on acetic acid solutions: mechanistic insights. *Materials Today Energy* **2023**, *31*, 101189. [[Crossref](#)]
42. Wu, X.; Sun, M.; Guo, S.; Qian, J.; Liu, Y.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H.; Vacancy-free Prussian blue nanocrystals with high capacity and superior cyclability for aqueous sodium-ion batteries. *ChemNanoMat* **2015**, *1*, 188. [[Crossref](#)]
43. Costa, D. A. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2019. [[Link](#)]
44. Sun, Y.; Lian, Z.; Ren, Z.; Yao, Z.; Yin, Y.; Huai, P.; Zhu, F.; Huang, Y.; Wen, W.; Li, X.; Tai, R.; Zhu, D.; Proton-dominated reversible aqueous zinc batteries with an ultraflat long discharge plateau. *ACS nano* **2021**, *15*, 14766. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
45. Neff, V. D.; Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. *Journal of the Electrochemical Society* **1978**, *125*, 886. [[Crossref](#)]
46. McCargar, J. W.; Neff, V. D.; Thermodynamics of mixed-valence intercalation reactions: the electrochemical reduction of Prussian blue. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 3598. [[Crossref](#)]
47. Stilwell, D. E.; Park, K. H.; Miles, M. H.; Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films. *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, *22*, 325. [[Crossref](#)]
48. Kaneko, M.; Okada, T.; A secondary battery composed of multilayer Prussian Blue and its reaction characteristics. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *255*, 45. [[Crossref](#)]
49. Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y.; Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. *Nature Communications* **2011**, *2*, 550. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
50. Phadke, S.; Mysyk, R.; Anouti, M.; Effect of cation (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) in aqueous electrolyte on the electrochemical redox of Prussian blue analogue (PBA) cathodes. *Journal of Energy Chemistry* **2020**, *40*, 31. [[Crossref](#)]
51. Manthiram, A.; Goodenough, J. B.; Lithium insertion into Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> frameworks. *Journal of Power Sources* **1989**, *26*, 403. [[Crossref](#)]
52. Sirisopanaporn, C.; Masquelier, C.; Bruce, P. G.; Armstrong, A. R.; Dominko, R.; Dependence of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> electrochemistry on structure. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 1263. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
53. Ma, L.; Chen, S.; Long, C.; Li, X.; Zhao, Y.; Liu, Z.; Huang, Z.; Dong, B.; Zapfen, J. A.; Zhi, C.; Achieving high-voltage and high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery by incorporating two-species redox reaction. *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1902446. [[Crossref](#)]
54. Allart, D.; Montaru, M.; Gualous, H.; Model of lithium intercalation into graphite by potentiometric analysis with equilibrium and entropy change curves of graphite electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, 380. [[Crossref](#)]
55. Le Pham, P. N.; Wernert, R.; Cahu, M.; Sougrati, M. T.; Aquilanti, G.; Johansson, P.; Monconduit, L.; Stievano, L.; Prussian blue analogues for potassium-ion batteries: insights into the electrochemical mechanisms. *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, *11*, 3091. [[Crossref](#)]
56. Tang, Y.; Li, W.; Feng, P.; Zhou, M.; Wang, K.; Wang, Y.; Zaghib, K.; Jiang, K.; High-performance manganese hexacyanoferrate with cubic structure as superior cathode material for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1908754. [[Crossref](#)]
57. Gao, C.; Lei, Y.; Wei, Y.; Wang, H.; Yuan, F.; Kang, F.; Zhai, D.; Coexistence of two coordinated states contributing to high-voltage and long-life Prussian blue cathode for potassium ion

- battery. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *431*, 133926. [[Crossref](#)]
58. Ren, Q.; Yuan, Y.; Wang, S.; Interfacial strategies for suppression of Mn dissolution in rechargeable battery cathode materials. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *14*, 23022. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
59. Li, A.; Duan, L.; Liao, J.; Sun, J.; Man, Y.; Zhou, X.; Formation of Mn–Ni prussian blue analogue spheres as a superior cathode material for potassium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials* **2022**, *5*, 11789. [[Crossref](#)]
60. Peng, F.; Yu, L.; Yuan, S.; Liao, X. Z.; Wen, J.; Tan, G.; Feng, F.; Ma, Z. F.; Enhanced electrochemical performance of sodium manganese ferrocyanide by  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  coating for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 37685. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
61. Linden, D.; Handbook of batteries. *Fuel and energy abstracts*, 1995.
62. Zhang, L.; Chen, L.; Zhou, X.; Liu, Z.; Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1400930. [[Crossref](#)]
63. Linden, D.; Reddy, T. B.; Handbook of Batteries, 2a. ed., McGraw-hill Companies Inc: United State of America, New York, 2002.