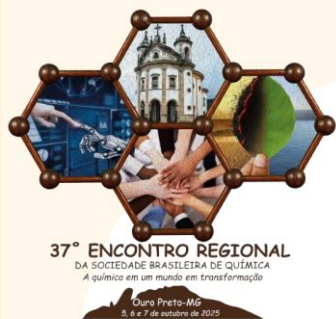




Desenvolvimento de Filmes Finos Baseados em Hexacianoferratos de Ferro e Bismuto com Nanomateriais de Carbono para Aplicações em Dispositivos Armazenadores de Energia

Diego A. Peixoto (PG)^{1*}, Edson Nossol (PQ)¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 38400-902, Brasil

*diego93.alves@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados filmes nanocompósitos a base hexacianoferratos de ferro (HCFFe), hexacianoferrato de bismuto (HCFBi) e nanotubos de carbono (NTC) para aplicação em dispositivos armazenadores de energia. Os filmes nanocompósitos foram obtidos pelo método interfacial líquido-líquido em uma única etapa e depositados no substrato de interesse. Os resultados de espectroscopia Raman mostraram a presença dos modos vibracionais característicos dos hexacianoferratos metálicos (HCF), além das bandas referentes aos nanomateriais de carbono (D, G e 2D). Em um sistema de inserção de íons K^+ , o filme de HCFFe/NTC apresentou um valor de capacidade específica de 76 mAh g^{-1} em 1,06 C enquanto o filme de HCFBi/NTC apresentou um valor de capacidade específica de 37 mAh g^{-1} em 0,76 C.

Palavras chave: hexacianoferrato de bismuto, hexacianoferrato de ferro, nanotubos de carbono, dispositivos armazenadores de energia.

Introdução

Atualmente, as baterias de íon-lítio se destacam como dispositivos armazenadores de energia, dominando o mercado de baterias secundárias devido à sua alta densidade energética e longo ciclo de vida, sendo amplamente utilizadas em veículos elétricos e eletrônicos portáteis.(1,2) No entanto, as baterias de íons de lítio têm desvantagens em termos de segurança, custo de produção e condutividade devido à sua dependência de eletrólitos orgânicos de custo mais elevado em comparação com eletrólitos aquosos. Além disso, a escassez de lítio na natureza acaba limitando a aplicação destas baterias em larga escala. Por estas razões, estão sendo estudadas alternativas complementares às baterias de íons-lítio, por exemplo, baterias de íons-sódio, íons-potássio e íon-zinco, elementos baratos e mais abundantes na Terra quando comparados ao lítio.(3-5) Existem diversos estudos que reportam resultados interessantes ao utilizar materiais catódicos a base de hexacianoferratos metálicos (HCF) e de compósitos com materiais de carbono em baterias aquosas de íon-sódio e íon-potássio.(6) O caráter zeolítico presente na estrutura desses materiais e de seus análogos possibilita a intercalação de diferentes íons em solução, como por exemplo, Na^+ , K^+ e Li^+ .(7) Embora os HCF possuam propriedades que os tornam interessantes para uma série de aplicações, estes materiais apresentam limitações devido à sua baixa estabilidade química em meios neutros e básicos. Uma forma de superar essas limitações é através da preparação de compósitos com diferentes materiais a base de carbono, como os nanotubos de carbono (NTC) e o óxido de grafeno reduzido. Esses materiais apresentam condutividade e estabilidade química excepcionais, tornando-os excelentes opções para a elaboração de compósitos eletroquimicamente robustos com hexacianoferratos metálicos em

nanoescala.(8,9) Com base nos resultados encontrados na literatura, acredita-se que as pesquisas relacionadas a utilização dos HCF e de seus compósitos com nanomateriais de carbono para aplicação em novos dispositivos armazenadores de energia sejam extremamente promissoras.

Experimental

Os filmes nanocompósitos (HCFFe/NTC e HCFBi/NTC) foram sintetizados pelo método interfacial líquido-líquido. Para síntese do filme contendo hexacianoferrato de bismuto (HCFBi) inicialmente foram preparadas soluções de 10 mL de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ e $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, ambas a uma concentração de 1 mmol L^{-1} . Essas soluções foram gotejadas simultaneamente no balão de fundo redondo contendo uma dispersão de 0,30 mg NTC em tolueno. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 24 h e após esse período, para remover qualquer tipo de impureza, a fase aquosa do sistema bifásico foi removida e substituída por água destilada. Após a lavagem, o filme formado foi depositado sobre o substrato (ITO). Por fim, o filme foi seco em temperatura ambiente por um período de 12 horas e em seguida seco em estufa a uma temperatura de 120°C por 2 horas. Para a síntese dos filmes contendo hexacianoferrato de ferro (HCFFe) foram preparadas soluções de 10 mL a 1 mmol L^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6].3H_2O$ e $FeCl_3$. O pH dessas soluções foi corrigido para 2 com a adição de HCl concentrado. Em seguida, essas soluções foram gotejadas simultaneamente no balão contendo a dispersão de NTC. Após 1 h de agitação foi adicionado ao sistema bifásico 20 μL de uma solução de H_2O_2 0,5 mol L^{-1} com a finalidade de reduzir os íons Fe^{3+} a Fe^{2+} . Depois disso, o sistema ficou sobre agitação por 24 h. Após esse período, o procedimento realizado é semelhante ao que foi feito na síntese dos filmes a base

Resultados e Discussão

Nos espectros Raman (Figura 1) é possível observar as bandas características dos NTC. A banda G, localizada em torno de 1585 cm^{-1} , corresponde a zona de vibrações na rede planar de átomos de carbono sp^2 , enquanto a banda D, localizada em torno de 1350 , é o resultado dos processos de espalhamento de primeira ordem dos carbonos sp^2 gerados por defeitos relacionados aos modos de respiração dos anéis de seis átomos de carbono.(10) A banda 2D, observada em números de onda acima de 2600 cm^{-1} , surge devido a um processo de espalhamento de segunda ordem vinculado a um sobretom da banda D. A presença dos HCF foi confirmada pelas bandas associadas a estrutura desses compostos. As bandas localizadas entre 2000 e 2200 cm^{-1} são referentes a grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ coordenado com os íons de ferro ($\nu(\text{CN})$). Além dessa banda, o compósito HCFBi/NTC apresentou bandas localizadas na faixa de 450 a 620 cm^{-1} e 190 a 380 cm^{-1} . Os sinais da primeira faixa são característicos do estiramento vibracional $\text{Fe}-\text{C}$ ($\nu(\text{FeC})$) e as bandas da segunda faixa são característicos da deformação vibracional $\text{Fe}-\text{CN}$ ($\delta(\text{FeCN})$).(11,12)

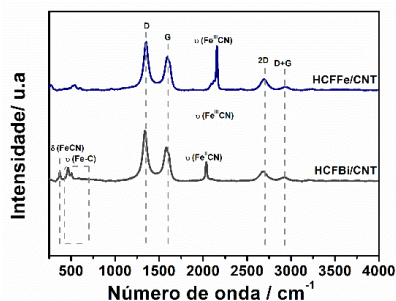


Figura 1. Espectros Raman dos nanocompósitos sintetizados.

O comportamento eletroquímico dos filmes nanocompósitos foi estudado através dos testes de voltametria cíclica (Figura 2). Na janela de potencial adotada ($-0,2$ a $0,6\text{ V}$) foi observado apenas um par de picos bem definido atribuído ao processo redox do $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, acompanhado da inserção/extração de K^+ na estrutura dos HCF (equações 1 e 2).

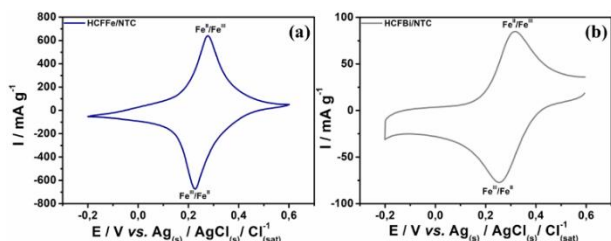
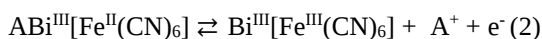
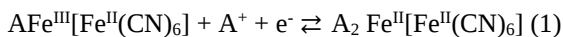


Figura 2. Voltametria cíclica dos filmes de (a) HCFFe/NTC em $\text{KC} 1\text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}=3$ e (b) HCFBi/NTC em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}=7$.



Os filmes nanocompósitos sintetizados foram aplicados como eletrodos de trabalho em medidas de carga e descarga galvanostáticas, com a finalidade de observar o desempenho desses filmes como possíveis candidatos a materiais catódicos para baterias aquosas recarregáveis de inserção de íons K^+ . Analisando os gráficos foi observado que o filme de HCFFe/NTC apresentou um perfil pseudocapacitivo durante o processo de carga e descarga (Figura 3(a)), com um platô em torno de $0,2\text{ V}$, referente a primeiro par redox do azul da Prússia, enquanto o filme de HCFBi

apresentou um perfil capacitivo (Figura 3(b)). Os valores de capacidade específica obtidos em menores densidade de corrente, principalmente para o material com HCFFe, são relativamente altos para esses filmes nanocompósitos e são condizentes com o valores reportados em trabalhos da literatura que utilizam filmes finos de HCF em baterias aquosas. Esse bom desempenho eletroquímico observado nos filmes sintetizados está associado a diversos fatores, dentre eles a rápida intercalação dos íons K^+ nos canais abertos da estrutura dos HCF estudados, a presença de uma dispersão homogênea de partículas de tamanho reduzido, que proporciona um maior número de sítios ativos, além de facilitar a difusão dos cátions por caminhos mais curtos e o aumento da condutividade pela interação com os NTC, que facilitam a transferência de elétrons ao diminuir a resistência entre as partículas de HCF.

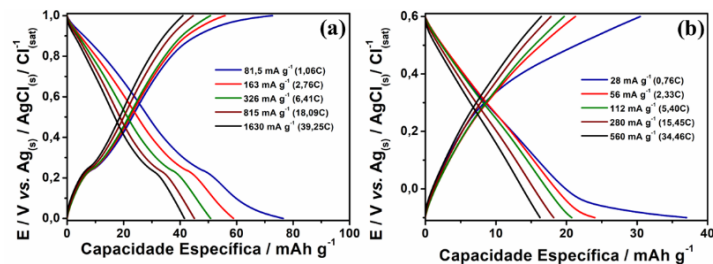


Figura 3. Curvas de carga e descarga em diferentes valores de densidade de corrente para os filmes de (a) HCFFe/NTC e (b) HCFBi/NTC.

Conclusões

O método interfacial líquido-líquido se mostrou eficiente na obtenção dos filmes nanocompósitos a base de HCF e nanomateriais de carbono e isso foi comprovado pelas caracterizações estruturais e eletroquímicas. Os estudos relacionados à aplicabilidade dos filmes nanocompósitos em sistemas de armazenamento de energia mostraram que os materiais sintetizados apresentaram valores de capacidade específica satisfatórios e condizentes com os valores reportados na literatura, para sistemas que envolvem a inserção de íons alcalinos em filmes finos de HCF.

Agradecimentos

Os autores agradecem à: UFU, FAPEMIG, CAPES, CNPq, INCT Nanocarbono e GMIT.

Referências

1. Liu, M. et al., *Adv. Mater.* **2018**, 30 (33), 1800561.
2. Zeng, X. et al., *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9 (27), 1900161.
3. Yang, X.; Rogach, A. L. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10 (22), 2000288.
4. Liu, Y. et al., *ACS Nano*. **2021**, 15 (1), 1121–1132.
5. Tian, Y. et al., *Chem. Eng. J.* **2022**, 430, 132864.
6. Zhou, A. et al., *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11 (2), 2000943.
7. Ma, F. et al., *Sci. Bull.* **2017**, 62 (5), 358–368.
8. Husmann, S.; Nossol, E.; Zarbin, A. J. G. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, 192, 782–790.
9. Silva, S. C. et al., *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 250, 123011.
10. Ferrari, A. C.; Basko, D. M. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8 (4), 235–246.
11. Peixoto, D. A. et al., *J. Mater. Sci.* **2023**, 58 (7), 2993–3024.
12. Jorio, A.; Saito, R. *J. Appl. Phys.* **2021**, 129 (2), 21102.