

## Estudo teórico das propriedades eletrônicas e estruturais do azul da prússia

Autores: Selma Fabiana Bazan, Guilherme Ferreira de Lima, Hélio Anderson Duarte

Departamento de Química, ICEX, UFMG - Av. Antônio Carlos nº 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais - CEP: 31270-901

**Introdução:** As baterias recarregáveis são estudadas desde 1859 e são baseadas na capacidade de um metal oxidar e reduzir, de forma reversível, sendo um processo dependente de um cátodo e um ânodo. O interesse deste trabalho é estudar a reação que ocorre apenas no cátodo, o material escolhido foi o azul da prússia (PB), que em 1978 descobriu-se sua capacidade de oxidar e reduzir por meio dos átomos de ferro em estados de oxidação (II) e (III) e, desde então, trabalhos são desenvolvidos a partir do mesmo [1]. O PB possui fórmula geral  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  e sua estrutura está representada na Fig. 1.

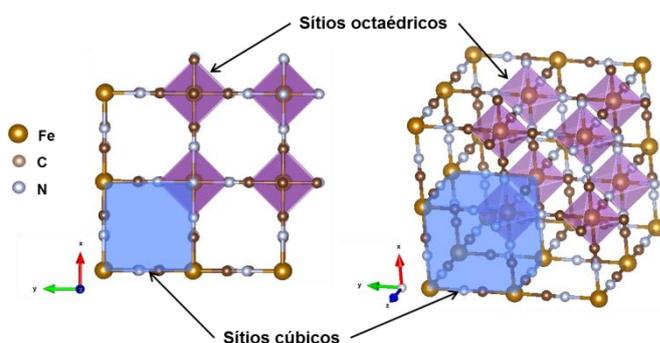


Fig. 1: Estrutura cúbica primitiva do PB com os respectivos sítios octaédricos e sub-cubos. [3]

Nos sub-cubos pretende-se incluir átomos de sódio. Baterias baseadas nesse metal são amplamente utilizadas em energia renovável, tais como eólica e solar [2]. O objetivo deste trabalho é modelar a parte catódica da bateria de forma a descrever eletronicamente e estruturalmente a reação que ocorre na mesma.

Utilizou-se o *software* Quantum Espresso para cálculos de otimização de geometria, análise vibracional e densidades de estados (DOS), aplicando o método DFT / ondas planas com o funcional PBE.

**Resultados e Discussão:** A estrutura inicial considerada foi retirada do COD, e a partir da mesma realizou-se os testes para a determinação da melhor malha de pontos K e melhor energia de corte nas ondas planas. Ambos os gráficos estão apresentados na Fig. 2 e percebe-se que a malha de pontos K  $2 \times 2 \times 2$  possui uma diferença de energia em relação à malha  $4 \times 4 \times 4$  próxima de 1 mRy e, portanto, pode ser utilizada. Analisando a energia de corte, a diferença de 1 mRy foi obtida quando usado 60 Ry na energia de corte. Assim os parâmetros de cálculos adotados foram: malha de pontos K  $2 \times 2 \times 2$  e energia de corte 60 Ry nas ondas planas.

Utilizando essas condições, os parâmetros de rede e a geometria do sólido foram otimizados e o DOS calculado (Fig. 3).

# XIX SBOQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

Como pode-se observar na Fig. 3, há um comportamento de um material condutor, no entanto de acordo com a literatura o azul da prússia é um semicondutor com *band gap* de 1,75eV [4] o que é possível afirmar que a metodologia utilizada não descreve o adequadamente esse *gap* de energia.

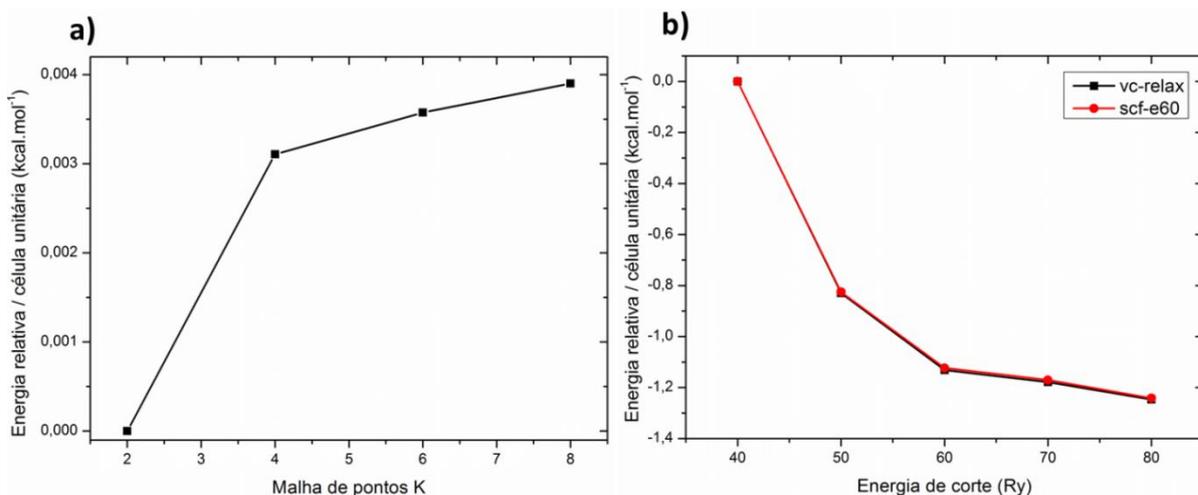


Fig. 2: Gráfico a) de malha de pontos K; b) de energia de corte

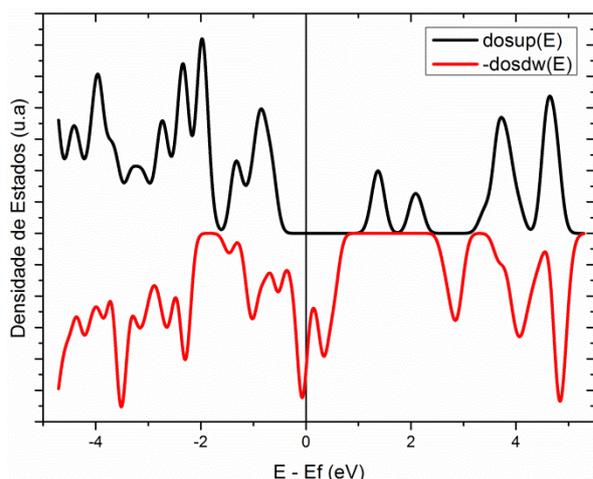


Fig. 3: Gráfico de densidade de estados referente ao azul da prússia

Na tentativa de resolver este problema, novos modelos, considerando moléculas de água completando o sítio de coordenação de átomos de ferro estão sendo tentados e os resultados serão apresentados. Como perspectivas futuras, espera-se que o novo modelo adotado seja condizente a um semicondutor para que com tais resultados seja possível iniciar a inclusão do átomo de sódio na estrutura de interesse e posteriormente realizar o estudo da reação catódica.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq, CAPES e ao INCT-Acqua.

## Referências:

- [1] Neff, V.D., *Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue*. J. Electrochem. Soc., 1978. **125**(6): p. 886-887.
- [2] Smith, J.C., et al., *Utility Wind Integration and Operating Impact State of the Art*. IEEE Transactions on Power Systems, 2007. **22**(3): p. 900-908.
- [3] Lu, Y., et al., *Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries*. Chemical Communications, 2012. **48**(52): p. 6544-6546.
- [4] Wojdeł, J.C., et al., *On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic density functional calculations: The case of Prussian Blue*. The Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(4): p. 044713.