

Desenvolvimento de uma nova metodologia sintética para obtenção de um compósito de Bi/ β -Bi₂O₃ para aplicação em baterias aquosas

Luiz P. F. Santos^{*1}, Paulo F. R. Ortega¹, Garbas A. dos Santos Junior¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa

*e-mail: luiz.p.santos@ufv.br; garbas.junior@ufv.br

RESUMO

A crescente demanda por materiais avançados e de alto desempenho para sistemas de armazenamento de energia eletroquímica, como baterias e supercapacitores, tem impulsionado a busca por novos materiais anódicos. Nesse contexto, o óxido de bismuto (Bi₂O₃) destaca-se como um candidato promissor devido à sua alta capacidade teórica, ampla disponibilidade e baixo custo. No entanto, seu uso é limitado por fatores como baixa condutividade eletrônica e estabilidade cíclica insatisfatória. O presente trabalho apresenta a síntese de um compósito Bi/ β -Bi₂O₃ por meio de uma rota solvotérmica simples, seguida de tratamento térmico, favorecendo a redução parcial do Bi³⁺ e a evolução de oxigênio molecular. Essa abordagem resultou na formação de uma estrutura bifásica contendo bismuto metálico e β -Bi₂O₃, conforme confirmado por difração de raios X, indicando também a introdução de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio. As avaliações eletroquímicas realizadas em solução de KOH 6 mol·L⁻¹ demonstraram o desempenho superior do compósito em relação ao β -Bi₂O₃ puro. A uma densidade de corrente de 0,5 A·g⁻¹, o Bi/ β -Bi₂O₃ apresentou uma capacidade específica de 705,4 C·g⁻¹, um aumento de 26% em comparação aos 559,9 C·g⁻¹ do óxido não modificado. Além disso, o compósito exibiu excelente comportamento em altas taxas de corrente, restando 32% da capacidade inicial a 10 A·g⁻¹, em contraste com apenas 12,7% para o β -Bi₂O₃ puro. Os resultados obtidos comprovam que a engenharia de defeitos — especialmente a introdução de vacâncias de oxigênio — é uma estratégia eficaz para melhorar a condutividade e a capacidade eletroquímica do Bi₂O₃. A metodologia proposta destaca-se por sua simplicidade, rapidez e viabilidade econômica, consolidando-se como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho para dispositivos de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Óxido de Bismuto, Baterias, Compósitos, Energia

Introdução

Atualmente, há uma demanda crescente por materiais de alto desempenho voltados para aplicações em sistemas de armazenamento de energia eletroquímica. Esses sistemas, como baterias e supercapacitores, exigem materiais capazes de conciliar alta densidade de energia e elevada densidade de potência. Neste contexto, o óxido de bismuto (Bi₂O₃) destaca-se como um material promissor devido à sua elevada capacidade teórica, baixo custo, facilidade de síntese e potencial de aplicação como eletrodo negativo. Entretanto, a utilização do Bi₂O₃ é limitada por sua baixa condutividade eletrônica e estabilidade cíclica. Para superar essas limitações, diversas estratégias vêm sendo exploradas, incluindo a dopagem, a formação de compósitos com materiais carbonáceos e a introdução de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma nova metodologia sintética baseada na redução térmica do Bi, visando a introdução controlada de defeitos estruturais no material, com o intuito de aprimorar suas propriedades para o armazenamento de energia.

Experimental

Método de síntese

Neste estudo, foi explorada a síntese solvotermal do β -Bi₂O₃, seguida de tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, a partir do precursor Bi(NO₃)₃·5H₂O, dissolvidos em etilenoglicol e álcool etílico. Na sequência, a mistura foi transferida para uma autoclave de teflon e aquecida a 160 °C por 4 horas. O precursor, Bi(OH)₃, foi lavado com água destilada e seco em estufa a 60°C por 12 horas. O Bi(OH)₃ passou por tratamento térmico a 400°C por 1 hora em atmosfera de N₂. A obtenção do β -Bi₂O₃ ocorreu com o resfriamento do material à temperatura ambiente em atmosfera rica em O₂, enquanto o compósito, Bi/ β -Bi₂O₃ foi obtido com o resfriamento em atmosfera de N₂.

Avaliação estrutural e desempenho eletroquímico

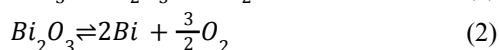
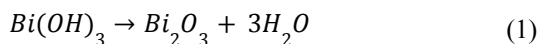
Para a avaliação das características estruturais e morfológicas dos materiais, foram empregadas as técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho (FT-IR). O desempenho eletroquímico dos materiais foi analisado por meio das técnicas de voltametria cíclica (VC) e testes de carga e descarga galvanostática.

(CD). Os eletrodos foram preparados a partir da mistura do material ativo, negro de carbono (carbon black) e PVDF, nas proporções de 80%, 15% e 5%, respectivamente. As medidas eletroquímicas foram realizadas em células de três eletrodos, utilizando o eletrodo com o material ativo como eletrodo de trabalho, um eletrodo de grafite como contra eletrodo e Ag/AgCl 3.5M como eletrodo de referência. Como eletrólito, utilizou-se uma solução aquosa de KOH 6 mol·L⁻¹.

Resultados e Discussão

Caracterização estrutural e morfológica.

A síntese do compósito se baseou nas equações (1) e (2)

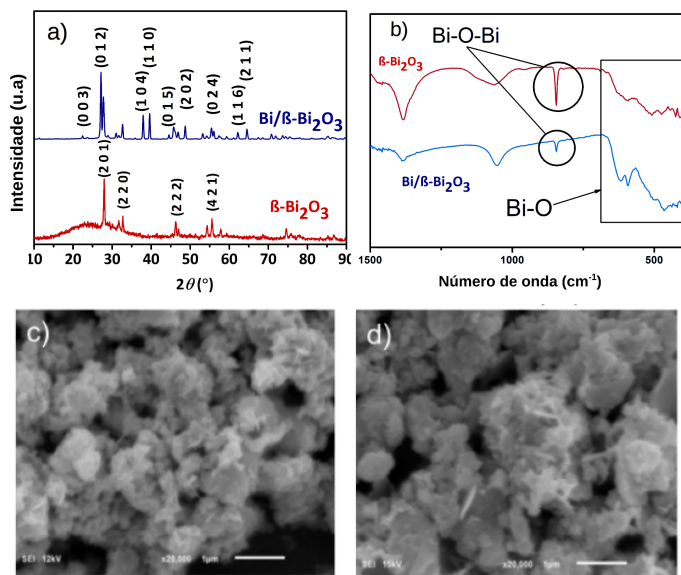


A primeira etapa, equação 1, se baseia na decomposição de Bi(OH)₃ em Bi₂O₃, na fase metaestável beta, β-Bi₂O₃, obtida pelo tratamento térmico em condições térmicas brandas em atmosfera não oxidante. Já, a formação de defeitos de oxigênio foi promovida pelo controle da atmosfera durante o resfriamento, baseado no equilíbrio químico, equação 2. Em atmosferas ricas em O₂, o óxido de bismuto é favorecido, entretanto, ao manter o óxido na atmosfera de N₂, até seu resfriamento, o equilíbrio químico se desloca para a redução de bismuto 3+ a bismuto metálico e evolução de O₂.

A constatação da formação das fases esperadas foi feita a partir dos padrões de difração de raios X (Figura 1a). Os difratogramas revelam a formação de bismuto metálico (romboédrico) com picos em 27,16° (0 1 2), 37,95° (1 0 4) e 39,61° (1 1 0), além de picos associados ao β-Bi₂O₃ (tetragonal).

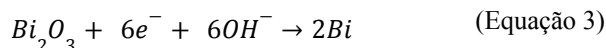
No FTIR (Figura 1b), os materiais apresentaram diferenças cruciais que corroboram para a identificação das diferentes fases, em ambos os óxidos. Nota-se uma semelhança entre as bandas em 400 a 700 cm⁻¹ que representa as vibrações dos átomos de Bi-O do sítio octaédrico, correspondente ao BiO₆, no Bi₂O₃. Já, o estiramento em 840 cm⁻¹, se refere às vibrações das ligações de Bi-O-Bi, também referente ao β-Bi₂O₃. Entretanto, essa última aparece em menor intensidade para o compósito, representado na cor vermelha, tem menor intensidade, Bi/β-Bi₂O₃, em relação ao β-Bi₂O₃, podendo ser explicada pelas vacâncias de oxigênio na do compósito. Já as figuras 1c e 1d mostram que os materiais apresentaram a mesma morfologia.

Figura 1: (a) Difratogramas de raios-X e (b) FTIR para β-Bi₂O₃ e Bi/β-Bi₂O₃. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura para (c) β-Bi₂O₃ e (d) Bi/β-Bi₂O₃



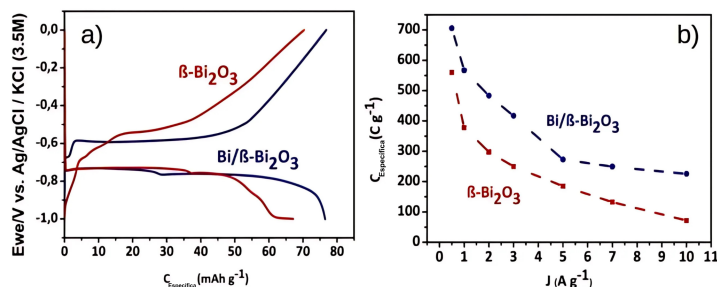
Caracterização eletroquímica

As curvas de carga/descarga galvanostática para β-Bi₂O₃ e Bi/β-Bi₂O₃ (0.5 A g⁻¹) são apresentadas na Figura 2a. mostram um platô na carga e um platô na descarga. A reação de descarga, processo de redução é apresentado na equação 3.



Nessa densidade de corrente nota-se um desempenho eletroquímico superior do Bi/β-Bi₂O₃ em relação ao β-Bi₂O₃, no qual, as capacidades específicas atingidas foram de 559,9 C g⁻¹ para o β-Bi₂O₃ e 705,4 C g⁻¹ para o compósito, uma melhoria de 26%.

Figura 2: (a) Curvas de carga/descarga galvanostática e (b) capacidade específica em função da densidade de corrente para β-Bi₂O₃ e Bi/β-Bi₂O₃



Por fim, os materiais foram submetidos a diferentes densidades de corrente, figura 2b. em todas as densidades foi possível comprovar o melhor desempenho para o compósito em relação ao óxido puro. Os valores atingidos de capacidade específica foram para o β-Bi₂O₃ 559,90 (0,5 A g⁻¹), 377,63 (1,0 A g⁻¹), 297,58 (2,0 A g⁻¹), 249,67 (3,0 A g⁻¹), 184,86 (5,0 A g⁻¹), 132,41 (7,0 A g⁻¹) e 71,16 (10,0 A g⁻¹). Já, para o Bi/β-Bi₂O₃ 705,43 (0,5 A g⁻¹), 566,94 (1,0 A g⁻¹), 483,11 (2,0 A g⁻¹), 416,53 (3,0 A g⁻¹), 272,50 (5,0 A g⁻¹), 249,33 (7,0 A g⁻¹) e 225,17 (10,0 A g⁻¹).

Os resultados comprovam que a simples modificação realizada na obtenção do óxido de bismuto levou a formação do compósito com vacâncias de oxigênio que contribuíram para um melhor desempenho eletroquímico do material.

Conclusões

O presente trabalho apresentou a síntese do compósito Bi/β-Bi₂O₃ a partir de um novo método, baseado em uma metodologia simples, com o favorecimento da redução parcial do Bi³⁺ e evolução de oxigênio molecular.

O compósito, Bi/β-Bi₂O₃ apresentou um desempenho superior em relação ao óxido puro no intervalo de densidade de corrente estudado 0,5 – 10 A g⁻¹. A 0,5 A g⁻¹ O compósito apresentou uma capacidade específica de 705,4 C g⁻¹, um aumento de 26% em relação ao β-Bi₂O₃ (559,9 C g⁻¹). Confirmando que a estratégia de vacâncias de oxigênio pode ser estudada como aprimoramento no desempenho eletroquímico do óxido de bismuto. Além disso, a nova metodologia sintética desenvolvida e apresentada, se mostrou eficaz para a formação de uma estrutura de Bi₂O₃, de fase metaestável, com vacâncias de oxigênio, sendo um processo simples, rápido e sem a adição de custos excessivos ao processo de obtenção do material.

Agradecimentos

FAPEMIG (APQ-01313-24 e APQ-00469-22) e CNPq (406535/2022-1).

Referências

- SUN, Ningqiang et al. *Eletrochem Acta* v. 409, **2022**
- FUJITA, Ikuro et al. *Scrip Mat*, v 187, p.366-370, **2020**.