



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$) PARA APLICAÇÃO EM SEPARADORES DE BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE (Li-S)

Caíke D. M. de Oliveira (PG)^{1*}, Felipe da S. Medeiros (PG)¹, Rodrigo L. Lavall (PQ)¹, Marcelo M. Viana (PQ)¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31270-901.

* E-mail: caikedmo@ufmg.br

RESUMO

Este presente trabalho avaliou o potencial de aplicação de nanocompósitos em dispositivos eletroquímicos com o intuito de aprimorar sistemas de armazenamento de energia com baixo impacto ambiental. Uma das tecnologias mais empregadas nas últimas décadas é o uso de nanomateriais em baterias de Li-S, capazes de promover a conversão de polissulfetos de lítio, de modo a não prejudicar a eficiência e vida útil das baterias. O procedimento de síntese adotado foi o tratamento solvotérmico a partir dos precursores de óxido de nióbio e de óxido de grafeno. Foram obtidos nanocompósitos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$, sintetizados a 150 °C por 24 horas. As caracterizações realizadas comprovaram a formação do nanocompósito *in situ*, com a redução do GO, formação e deposição das nanoestruturas de fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ em morfologia de nanobastões sobre as folhas de rGO. Esse estudo relatou o potencial dos nanocompósitos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ como materiais promissores para mitigar os impactos que os polissulfetos causam no funcionamento de baterias Li-S.

Palavras-chave: nanocompósito; pentóxido de nióbio; óxido de grafeno reduzido; bateria de lítio- enxofre; separadores modificados.

Introdução

A demanda de energia global tem aumentado em virtude do acelerado crescimento econômico e industrial, com previsão de consumo mundial em 2035 de 769,8 quatrilhões de BTU [1-2]. O fornecimento energético mundial atual é derivado da queima de combustíveis fósseis, os quais geram problemas ambientais alarmantes, devido à emissão de poluentes ambientais [1]. Dessa maneira, o desenvolvimento de tecnologias energeticamente eficientes e ambientalmente menos nocivas, surge como um promissor sistema energético, capaz de diminuir a dependência de combustíveis fósseis e promover a aceleração da transição energética [3]. Dentre os dispositivos estudados das últimas décadas, tem-se as baterias de lítio-enxofre (Li-S) que surgiram com potencial para complementar e/ou substituir baterias de íons lítio [4]. Contudo, tal sistema carece de melhorias em sua construção para ser aplicada de forma prática [5]. Para os avanços na aplicação prática de baterias Li-S, tem-se o uso de nanocompósitos com propriedades únicas de materiais distintos, dentre eles o óxido de grafeno reduzido (rGO), que apresenta propriedades vantajosas em razão da alta condutividade elétrica e a atuação como suporte de grande área superficial, combinado com óxidos metálicos semicondutores como o Nb_2O_5 , o qual apresenta a capacidade de atuar como eletrocatalisador [6]. Dessa forma, tem-se perspectivas de alcançar patamares de quantidade de energia gerada, de forma mais limpa e com menor custo.

Metodologia

Síntese das nanoestruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$

Inicialmente dispersou-se o óxido de grafeno (GO) em isopropanol (2,5 mg.mL⁻¹). Em seguida dispersou-se o oxalato niobato de amônio hidratado em mistura de isopropanol e água (7:3). Posteriormente, as duas dispersões foram misturadas e redispersas. Então, a mistura foi submetida ao tratamento solvotérmico em autoclave, a qual foi colocada em banho de silicone e aquecida a 150 °C com agitação magnética constante por 24 h. Por fim, o material obtido foi filtrado em sistema de filtração à vácuo, sendo lavado com água.

Preparação do separador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO/PP}$

Dispersou-se os nanocompósitos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ em isopropanol a 0,5 mg.mL⁻¹. Em seguida, as suspensões foram filtradas a vácuo em membrana PP comercial (Celgard 2500). Os separadores modificados com foram secos em estufa a 60 °C *overnight*, cortados em discos com diâmetro de 19 mm, prensados para obter um filme uniforme, obtendo então as membranas de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ que foram separadas da membrana de PP.

Montagem das baterias de Li-S

A célula tipo moeda CR2032 foi montada em *glove box* em ambiente de argônio, com folha de lítio metálico como ânodo, o cátodo preparado de carbono-enxofre, na camada intermediária foi colocado o separador de polipropileno (Celgard 2500) e entre o cátodo e o



separador colocou-se a membrana de Nb₂O₅-rGO preparada. Foi usado como eletrólito 1,0 M LiTFSI em DOL e DME em uma proporção de volume de 1:1 com 2% em peso de aditivo LiNO₃. A bateria montada foi programada para teste de carga/descarga galvanostática entre 1,7 e 2,7 V em um potenciostato Biologic VMP-3 em temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

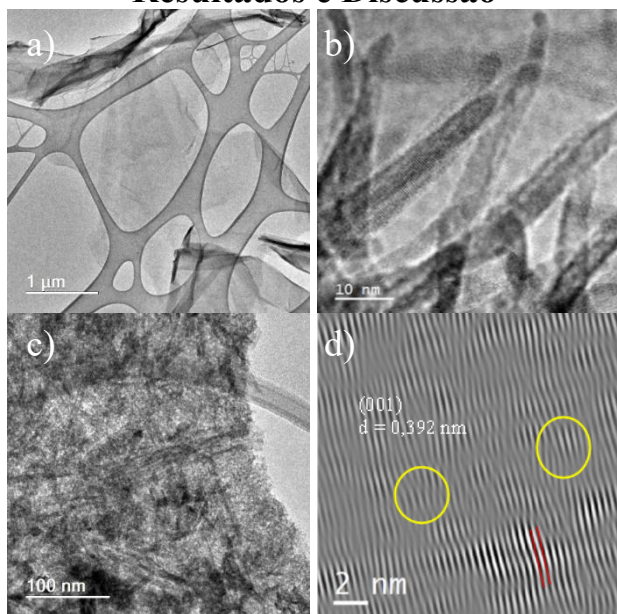


Figura 1. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para (a) rGO, (b-c) Nb₂O₅, (d-f) Nb₂O₅-rGO

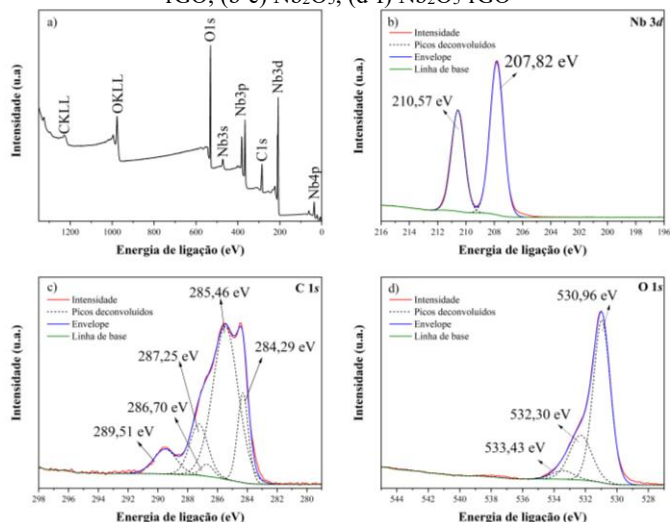


Figura 2. Espectros de XPS de alta resolução da amostra de Nb₂O₅-rGO em proporção 5:1 (a) survey, (b) Nb 3d, (c) C 1s e (d) O 1s

Na Figura 1 são exibidas as imagens de MET obtidas para o rGO (Fig.1a), que apresenta morfologia de dimensão lateral micrométrica e com algumas dobras, indicando a presença de poucas folhas empilhadas, estimada em aproximadamente 2 a 3 folhas. A amostra de Nb₂O₅ (Fig.1b-c) apresenta o crescimento de nanoestruturas de Nb₂O₅ com morfologia de nanobastões (1D) agregados, com direção cristalográfica preferencial de crescimento referentes à direção [001] da fase TT, com espaçamento interplanar de 0,390 nm.

Para o Nb₂O₅-rGO (Figura 1d-f), é possível visualizar as nanoestruturas de Nb₂O₅ em formato de nanobastões decoradas na superfície das nanofolhas do rGO com espaçamento interplanar de 0,392 nm. O espectro de XPS para o Nb 3d (Fig. 2b) apresenta 2 picos em 210,57 e 207,82 eV referentes às espécies Nb 3d_{3/2} e Nb 3d_{5/2}, referentes ao estado de oxidação Nb⁵⁺. O espectro do C 1s (Fig. 2c) é deconvoluído em 5 picos correspondentes à ligação C=C da matriz gráfica, C-OH, C-O, C=O e O-C=O. Na Figura 2d, tem-se em 3 picos no espectro do O 1s, referentes a ligação Nb-O, à água adsorvida e à carbonila C=O.

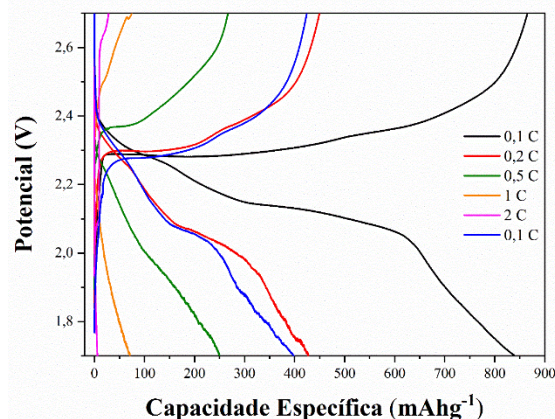


Figura 3. Perfis de carga-descarga galvanostática da célula de Li-S com adição de membrana do nanocompósito de Nb₂O₅-rGO na proporção de Nb:GO de 1:1, em diferentes taxas de corrente.

As curvas de carga-descarga a 0,1 e 0,2 C (Fig.3) apresentam dois platôs de descarga distintos, em que o primeiro em cerca de 2,3 V é referente à conversão de enxofre ativo S₈ em LiPSs solúveis de cadeia longa (Li₂S_n, 4≤n≤8), enquanto o segundo próximo de 2,1 V diz respeito à redução dos LiPSs em polissulfetos insolúveis Li₂S₂/Li₂S, com perfil típico indicando menor polarização e maiores capacidades, enquanto a maiores taxas nota-se capacidades rapidamente reduzidas em razão do transporte lento de carga.

Conclusões

Com base em toda a discussão apresentada neste trabalho, torna-se evidente que o desenvolvimento de nanomateriais compósitos para aplicação em dispositivos de baterias Li-S, visando à supressão de polissulfetos, representa uma área de grande importância e relevância científica. Assim, por meio deste trabalho, foi possível obter os nanocompósitos de Nb₂O₅-rGO por meio de síntese solvotérmica e demonstrar o potencial de uso em baterias de Li-S.

Agradecimentos

FINEP, CNPq, Fapemig, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Capes (Código do Financiamento 001), LCPNano, Centro de Microscopia UFMG e INCT Cimol.

Referências

- [1] S. H. Hosseini *et al.*, *Progress in Energy and Combustion Science*, **2023**, 98, 101100.
- [2] B. Zohuri, *Nuclear Reactor Technology Development and Utilization*, **2020**, 61–120.
- [3] A. S. M. Razif, *et al.*, *Energy Strategy Reviews*, **2024**, 52, 101346.
- [4] S. Kaskel, J. Huang, e H. Sakaebe, *Batteries & Supercaps*, **2022**, 5, 12, e202200467.
- [5] M. Zhao, *et al.*, *ACS Cent. Sci.*, **2020**, 6, 7, 1095–1104.
- [6] Z. Bi *et al.*, *Electrochimica Acta*, **2022**, 411, 140070.