

Materiais catódicos baseados em óxidos de alta entropia tipo P2 para baterias de íons de sódio: síntese e caracterização.

Marília M. Garcia (PG)^{1*}, Luciano A. Montoro (PQ)¹, Hudson G. Zanin (PQ)².

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química- ICEx, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP. 31.270-901.

² UNICAMP, Faculdade de engenharia elétrica e de computação, Campinas, São Paulo, Brasil, CEP. 13083-852.

*e-mail: marilia.garcia1401@gmail.com

RESUMO

Palavras-chave: Óxidos de alta entropia, Método Pechini, Estrutura Lamelar, Baterias de íons Sódio.

Introdução

As baterias de íons de sódio (SIBs) se apresentam como alternativas promissoras para a transição energética e sustentável, mas ainda enfrentam limitações significativas, como baixa estabilidade de ciclagem, menor densidade energética e vida útil reduzida em comparação às baterias de íons de lítio(1-2). Neste contexto, óxidos de alta entropia (OAEs), que contêm ao menos quatro cátions diferentes em proporções quase equimolares ou variadas, têm se destacado devido à sua elevada desordem atômica, capaz de melhorar diversas propriedades físico-químicas dos materiais. Este trabalho tem como foco o desenvolvimento de novos óxidos de alta entropia com estrutura em camadas do tipo $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$, onde M representa uma combinação de metais de transição selecionados como; Mn, Fe, Nb e Li, visando sua aplicação como materiais catódicos em SIBs(3). A expectativa é que essa abordagem proporcione melhorias na densidade energética, potência, ciclabilidade e vida útil dos dispositivos.

Experimental

Síntese.

Em um estudo preliminar, a síntese desses óxidos foi realizada usando um método Pechini modificado, o qual envolve a formação de complexos entre nitratos metálicos (Mn, Fe, Nb e Li), EDTA-ácido e ácido cítrico, seguido da adição de etileno glicol para promover a polimerização e formação de uma resina homogênea. Devido à complexidade química dos metais envolvidos nos óxidos de alta entropia, foram necessárias adaptações no método, como um rigoroso controle de pH utilizando hidróxido de amônio e ácido nítrico para adequação do pH e obtenção de uma mistura homogênea. A mistura foi aquecida até 160°C para a obtenção da resina precursora e esta foi submetida à calcinação em forno tipo mufla em diferentes temperaturas (500°C, 700°C, 800°C e 900°C)(4).

Montagem das células.

Para testes de carga/descarga em SIBs, uma célula tipo moeda CR2032 foi montada com o óxido calcinado na fase lamelar de interesse como eletrodo de trabalho, um disco de sódio metálico como contraeletrodo e um eletrólito não aquoso (NaPF_6 em PC/DMC).

Resultados e Discussão

Após o tratamento térmico do material sintetizado em diferentes temperaturas, a análise por Difração de Raios X (DRX) foi empregada para verificar a formação do óxido em uma estrutura monofásica com arranjo lamelar. Apenas o óxido calcinado a 900 °C (OAE-2:3 900°C) apresentou a fase de interesse, conforme ilustrado na Figura 1. O difratograma foi indexado com os planos atômicos correspondentes a uma estrutura do grupo espacial $P6_3/mmc$ (sistema hexagonal), caracterizada como estrutura do tipo P2. Os demais picos, indicados por “*” e “#”, correspondem a fases secundárias atribuídas ao Na_2CO_3 e ao NaNbO_3 , respectivamente.

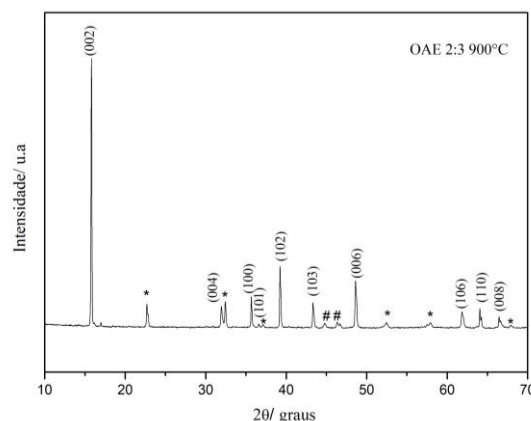
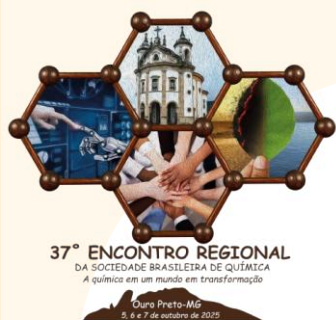


Figura 1. DRX dos material OAE- 2:3 900°C.



Conclusões

O material apresentou boa atividade eletroquímica, atingindo uma capacidade específica máxima de $73 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ na taxa de 0,2C, embora tenha demonstrado desempenho insatisfatório em condições de alta taxa. A metodologia de síntese empregada foi eficiente na obtenção de uma distribuição homogênea dos metais na matriz, com exceção do nióbio, para o qual foi observada segregação de fase, evidenciada pela presença de NaNbO_3 nos padrões de DRX.

Agradecimentos

CNPq, Capes, Fapemig e Funcamp

Referências

1. Wu, F.; et al. Layered Oxide Material as a Highly Stable Na-Ion Source and Sink for Investigation of Sodium-Ion Battery Materials. *ChemElectroChem* **2024**, *11* (3), e202300529.
2. Nasajpour-Esfahani, N.; et al. Comprehensive Review of Lithium-Ion Battery Materials and Development Challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2024**, *203*, 114783.
3. Brennhagen, A.; et al. Understanding the (De)Sodiation Mechanisms in Na-Based Batteries through *Operando* X-Ray Methods. *Batter. Supercaps* **2021**, *4*, 1039–1063.
4. Kaliyappan, K.; Xiao, W.; Adair, K. R.; Sham, T.-K.; Sun, X. Designing High-Performance Nanostructured P2-Type Cathode Based on a Template-Free Modified Pechini Method for Sodium-Ion Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3*, 8309–8316.

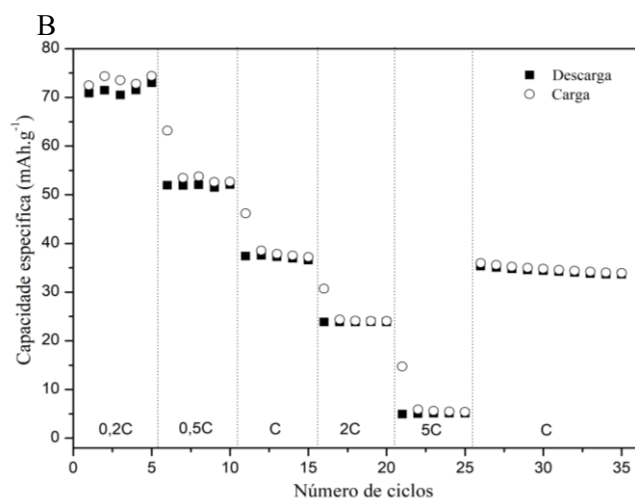
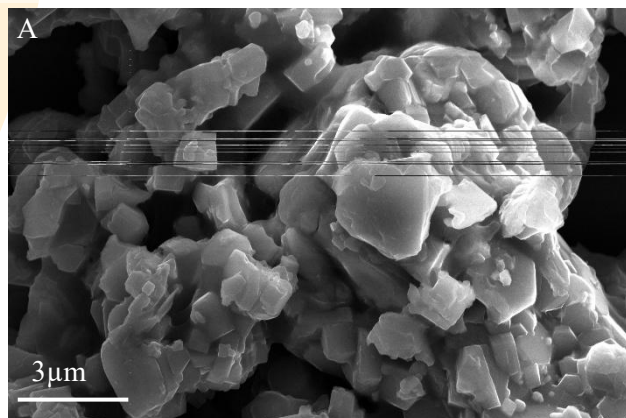


Figura 2. A) Imagem de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). B) Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL.

A morfologia do material foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme representado na Figura 2(A), sendo possível observar a formação de agregados de partículas com tamanhos variados na faixa de micrômetros, formatos irregulares e morfologia em lamelas/folhas, característica de materiais com estrutura lamelar. Posteriormente, o material foi submetido a análises eletroquímicas para determinação da densidade energética, por meio de ciclagem galvanostática com limitação de potencial (CGPL), ilustrada na Figura 2(B). Nessa análise, foi observada uma capacidade específica máxima de aproximadamente $73 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ na taxa de 0,2C. Apesar de o material não apresentar bom desempenho eletroquímico em altas taxas, como 2C e 5C, destaca-se sua elevada reversibilidade, o que evidencia seu potencial para aplicações em baterias de íons sódio.