



Avaliação do efeito da proporção entre GO e MWCNTs na composição de membranas para retenção de polissulfetos nas propriedades de baterias de lítio-enxofre.

Ludmila Q. Teixeira (G)¹, Júlia N. Ferreira (G)¹, Lucas N. Queiroz (G)¹, Felipe D. S. Medeiros (PG)^{1*}, Izadora R. S. Menezes (PG)¹, Rayane C. F. Teixeira (PQ)^{1,2}, Rubens de F. Filho (PQ)^{1,2}, Ana Paula de C. Teixeira (PQ)^{1,2}, Glaura G. Silva (PQ)^{1,2}, Paulo F. R. Ortega (PQ)³, João P. C. Trigueiro (PQ)^{2,4}, Rodrigo L. Lavall (PQ)^{1,2*}

fmedeiros@ufmg.br, rodrigo.lavall@qui.ufmg.br

¹ Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil

² Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano), Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil

³ Departamento de Química, CCE, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, Brasil

⁴ Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

RESUMO

RESUMO - Nos últimos anos, as baterias de lítio-enxofre (Li-S) têm ganhado destaque como alternativa promissora para armazenamento de energia, devido à sua alta densidade de energia e baixo custo. No entanto, problemas relacionados à migração de polissulfetos de lítio (PSLi) solúveis comprometem seu desempenho. Para contornar essas limitações, propõe-se o uso de membranas funcionais para retenção de polissulfetos à base de nanomateriais de carbono (entre eles MWCNTs e GO), combinados com complexos metálicos de Zn/Al, visando melhorar a retenção de polissulfetos e a estabilidade eletroquímica. Células do tipo botão foram montadas com e sem a adição das membranas. Os experimentos de carga/descarga galvanostática realizados nas taxas de 0,1-2,0C demonstraram o melhor desempenho para a célula construída com a membrana contendo maior proporção de MWCNT em relação ao GO (80:10, MWCNT:GO).

Palavras-chave: baterias Li-S, membranas, nanomateriais, polissulfetos.

Experimental

Introdução

Nos últimos anos, dispositivos de armazenamento de energia têm se tornado essenciais na viabilização da transição energética, especialmente nos setores de transporte e geração de eletricidade, impulsionando o desenvolvimento de soluções mais eficientes e sustentáveis [1,2]. Dentre essas tecnologias, as baterias de lítio-enxofre (Li-S) destacam-se como uma alternativa promissora à próxima geração de acumuladores de energia, devido à sua alta densidade de energia teórica, baixo custo e a abundância de enxofre [3,4]. Entretanto, desafios resultantes da migração dos polissulfetos de lítio solúveis (LPSs) durante os ciclos de carga/descarga da bateria ainda comprometem seu desempenho prático [5]. Como estratégia para superar tais limitações, o uso de membranas funcionais compostas por *buckypapers* de nanomateriais de carbono tem se mostrado eficaz, devido à elevada condutividade elétrica, área superficial específica e capacidade de aprisionamento de polissulfetos apresentadas por esses materiais [6,7]. Além disso, a introdução de complexos metálicos, como aqueles à base de Zn/Al, em sistemas híbridos tem demonstrado potencial adicional na contenção da difusão de enxofre e na estabilização da interface eletrodo/eletrólito [8,9]. Neste contexto, o presente trabalho descreve o desenvolvimento de membranas funcionais para baterias Li-S, baseadas em *buckypapers* formados por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), óxido de grafeno (GO) e complexos metálicos Zn/Al, com o objetivo de aprimorar a eficiência eletroquímica e mitigar os efeitos indesejados da migração de polissulfetos.

Produção do complexo Zn/Al

Os reagentes sólidos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram pesados na proporção gravimétrica 1:1 (proporção molar Zn:Al = 1:0,6; fração molar Zn = 0,6). O volume de 40 mL de etanol foi adicionado a cada 2 g (total) de reagentes sólidos. Os reagentes foram transferidos para um balão de fundo redondo com barra magnética e conectado a um condensador de bolas. A mistura permaneceu em banho de óleo próximo a 80°C por 2 h, e após tempo decorrido, o material foi destinado a secagem do solvente em rotaevaporador a 50°C (~30min, ou até terminar saída de solvente). A secagem do material foi finalizada em estufa à vácuo a 80°C overnight (~12h) [10].

Produção das membranas para retenção de polissulfetos

As membranas foram produzidas em diferentes proporções de óxido de grafeno (GO) e dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs), mantendo fixa a quantidade do complexo Zn/Al. As composições utilizadas estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Valores das proporções dos materiais utilizados no preparo das membranas para retenção de polissulfetos.

Membrana	MWCNT	GO	Zn/AL
M4D	80	10	10
M4I	70	20	10
M4E	50	40	10



Os MWCNTs foram pesados e dispersos em água destilada utilizando-se o ultrassom de ponta por 3 min. Em seguida, foram adicionadas as dispersões de GO e do complexo de Zn/Al, respectivamente, cuja mistura e incorporação desses materiais também foi realizada em ultrassom de ponta. Os materiais obtidos foram submetidos a filtração a vácuo em sistema millipore utilizando membrana de PVDF.

Análise eletroquímica

Células do tipo botão foram montadas em uma glove box com atmosfera de argônio. As células com a denominação “padrão” foram montadas com folha de lítio usada como contra eletrodo, um cátodo contendo carbono dopado com 40% de enxofre e uma membrana de polipropileno (PP) usada como separador. Nas células contendo as membranas funcionais produzidas com os nanomateriais, estas foram posicionadas entre o cátodo e o separador de PP. O eletrólito utilizado foi o 1 M de bis trifluorometanossulfonilimida de lítio (LiTFSI) dissolvido em uma mistura de 1,2-dimetoxietano (DME) e 1,3-dioxolano (DOL) (razão de volume de 1:1) com 1,0% em peso de LiNO_3 adicionado. A quantidade de eletrólito adicionada foi determinada considerando a proporção de material ativo presente em cada célula. A medição de descarga/carga galvanostática (CDG) foi realizada em uma faixa de tensão de 1,7–2,7 V usando um ciclador/testador de bateria multicanal (Neware) nas taxas 0,1C 0,2C 0,5C 1,0C e 2,0C.

Resultados e Discussão

Pela análise dos resultados de CDG das baterias da Li-S desenvolvidas sem (padrão) e com adição das membranas para retenção de polissulfetos, observou-se uma redução da capacidade específica (Figura 1) para a bateria com membrana M4E (Tabela 2) que apresentava maiores percentuais de GO em sua composição.

Tabela 2. Valores da capacidade específica (obtidos das curvas de descarga) da bateria padrão e das baterias produzidas com as membranas para retenção de polissulfetos.

Membrana	Capacidade específica (mAh/g) - descarga					
	Taxas*					
	0,1C	0,2C	0,5C	1,0C	2,0C	0,1C
M4D	851	844	753	686	583	891
M4I	612	525	497	372	141	728
M4E	174	144	87	43	3	209
Padrão	696	587	376	238	103	565

* Foram feitos 5 ciclos de carga/descarga em cada taxa C, iniciando-se em 0,1C. Após 2,0C, uma nova medida em 0,1C foi realizada.

Para as baterias de Li-S com menores teores de GO foi observada a manutenção ou melhora dos valores da capacidade específica se comparado aos valores obtidos para a bateria padrão sem adição da membrana. A bateria produzida com membrana M4D apresenta aumento na capacidade de 22% a 467% em relação a bateria padrão nas diferentes taxas (0,1 a 2,0C) avaliadas, destacando o desempenho marcante da célula em altas taxas C com o uso dessa membrana.

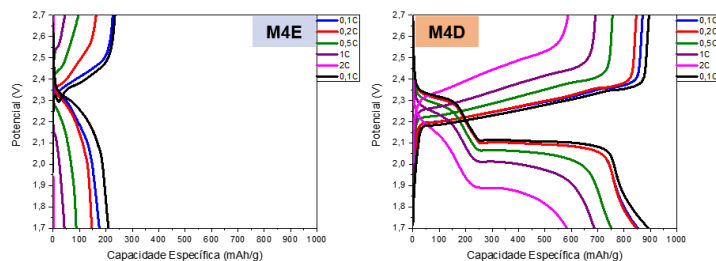


Figura 1. Gráfico de capacidade específica para baterias de Li-S desenvolvidas com membranas separadoras de nanomateriais.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos é observado que a adição das membranas funcionais nas baterias de Li-S exerce influência significativa sobre o desempenho eletroquímico, especialmente na retenção de polissulfetos. A membrana contendo mais GO (que as demais preparadas), M4E, apresentou expressiva redução da capacidade específica, possivelmente devido alta adsorção e baixa dessorção dos PSLi pelo GO ou à obstrução (adsorção) do transporte de íons lítio. Em contraste, a membrana M4D, com menor proporção de GO em relação ao MWCNT, demonstrou excelente desempenho, superando a bateria padrão em todas as taxas avaliadas, com destaque para o aumento na capacidade de 22% a 467% nas diferentes taxas (0,1 a 2,0C) avaliadas. Esses resultados indicam que a composição da membrana, especialmente o equilíbrio entre GO e nanotubos de carbono, é crucial para otimizar o desempenho das baterias Li-S, e que membranas com teores moderados de GO representam uma abordagem promissora para melhorar a eficiência e a estabilidade dessas baterias.

Agradecimentos

CNPq (408760/2022-2), CAPES, FAPEMIG, Programa Mover/MDIC/FUNDEP, RQ-MG, INCT Nanocarbono.

Referências

- B. Dunn; H. Kamath; J.M. Tarascon, *Science* **2011**, 334, 928–935.
- M. Armand; J.M. Tarascon, *Nature* **2008**, 451, 652–657.
- A. Manthiram; Y. Fu; S.H. Chung; C. Zu; Y.S. Su, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11751–11787.
- X. Ji; L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9821–9826.
- G. Bieker; M. Winter; P. Bieker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 8670–8679.
- G. Zhou; S. Pei; L. Li; D.W. Wang; S. Wang; K. Huang; H.M. Cheng, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 625–631.
- Z.W. Seh; Y. Sun; Q. Zhang; Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5605–5634.
- G. Li; S. Wang; Y. Zhang; M. Li; Z. Chen; J. Lu, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1705590.
- G. Xu; B. Ding; H. Dou, *Mater. Today* **2017**, 20, 389–401.
- R. Kukobat, T. Hayashi, T. Matsuda, M. Sunaga, T. Sakai, Y. Futamura, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 650, 113–118