



Efeito da mitigação do efeito “shuttle” pela aplicação de membranas com nanomateriais de carbono em baterias de Li-S.

Júlia N. Ferreira (G)¹, Ludmila Q. Teixeira (G)¹, Felipe D. S. Medeiros (PG)^{1*}, Lucas N. Queiroz (G)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 - As baterias de lítio-enxofre (Li-S) oferecem alta capacidade teórica, densidade de energia e baixo impacto ambiental, mas enfrentam limitações devido ao efeito *shuttle*, causado pela migração de polissulfetos de lítio solúveis para o ânodo. O uso de membranas com nanomateriais de carbono tem se mostrado eficaz na mitigação desse efeito, combinando seletividade química e condutividade. A adição de complexos metálicos, como Zn/Al, pode reforçar essa atuação. Este trabalho propõe o estudo de uma membrana híbrida GO/MWCNTs/Zn-Al para emprego nas baterias Li-S, com desempenho avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Após montagem da bateria em células do tipo botão e estudo eletroquímico, observou-se aumento da resistividade do eletrodo de lítio metálico na bateria padrão com aumento do diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist e pequena variação para a bateria desenvolvida com a membrana.

Palavras-chave: baterias Li-S, membranas, nanomateriais, mitigação, efeito “shuttle”

Introdução

As baterias de lítio-enxofre (Li-S) apresentam grande potencial para aplicações em armazenamento de energia devido à alta capacidade específica teórica do enxofre (1675 mAh g⁻¹), elevada densidade de energia (~2600 Wh/kg), baixo custo e menor impacto ambiental [1]. No entanto, a sua comercialização em grande escala é limitada por vários fatores, incluindo o efeito “shuttle”, causado pela migração dos polissulfetos de lítio solúveis para o ânodo de lítio metálico, que compromete a estabilidade e eficiência da célula [2]. Para contornar esse problema, o uso de membranas modificadas com materiais funcionais tem se mostrado promissor. Neste contexto, destacam-se o óxido de grafeno (GO), pela sua afinidade química com os polissulfetos, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), pela sua alta condutividade e estabilidade estrutural [3-4]. A combinação de GO e MWCNTs em membranas híbridas oferece efeitos sinérgicos na retenção de polissulfetos. Além disso, a incorporação de complexos metálicos, como Zn/Al, que além de estabilização das dispersões, pode contribuir também para a mitigação do efeito *shuttle*. Este trabalho propõe o desenvolvimento de células de Li-S baseadas em uma membrana funcional sintetizada com GO, MWCNTs e complexo Zn/Al e avaliação de desempenho por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Experimental

Produção do complexo Zn/Al

Os reagentes sólidos Zn(CH₃COO)₂·2H₂O e Al(NO₃)₃·9H₂O 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. Após tempo decorrido, o material resultante foi colocado em rotaevaporador a 50°C (~30min, ou até terminar saída de solvente). A finalização da secagem do material foi realizada em estufa à vácuo a 80°C overnight (~12h) [5].

Produção das membranas

Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs) foram pesados e dispersos em água destilada com ultrassom de ponta por 3 min. Em seguida, foram adicionadas as dispersões de óxido de grafeno (GO) e do complexo de Zn/Al, respectivamente, cuja mistura e incorporação desses materiais também foi realizada em ultrassom de ponta. As membranas foram produzidas nas proporções de 1:1:8 de suspensão aquosa 1% de complexo Zn/Al, GO e MWCNTs, respectivamente. 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* em atmosfera de Argônio. As células denominadas “padrão” foram montadas com folha de lítio usada como contra eletrodo, um cátodo contendo carbono dopado com 40% de enxofre e uma membrana de PP usadas como separador. Nas células construídas com membrana de nanomateriais, esta foi adicionada entre o cátodo e o separador de PP. O eletrólito utilizado foi 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 .

A quantidade de eletrólito foi determinada considerando a proporção de material ativo presente em cada célula. As medidas de carga/descarga galvanostática (CDG) foram realizadas em uma faixa de tensão de 1,7–2,7 V usando um galvanostato VMP3 (BioLogic) em uma taxa de 1,0C. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada no mesmo equipamento durante o processo de ciclagem da bateria, considerando que cada medida foi adquirida após cada 100 ciclos de carga/descarga galvanostática, em um potencial entre 1,95–2,00V. A EIE foi realizada com perturbação de 5mV/s na faixa de frequência de 500kHz a 50mHz.

Resultados e Discussão

Pela análise dos dados de CDG das baterias de Li-S, observou-se uma redução da capacidade específica de aproximadamente 86% entre os primeiros ciclos 0–100° e o 600° ciclo de carga/descarga para a bateria padrão. A análise de EIE mostrou um aumento da resistividade do contra eletrodo de Lítio na célula padrão (Figura 1), com aumento do diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist, indicando possível efeito da passivação do eletrodo devido a deposição dos polissulfetos e/ou ao aumento da viscosidade do eletrólito com maior formação de polissulfetos solúveis.

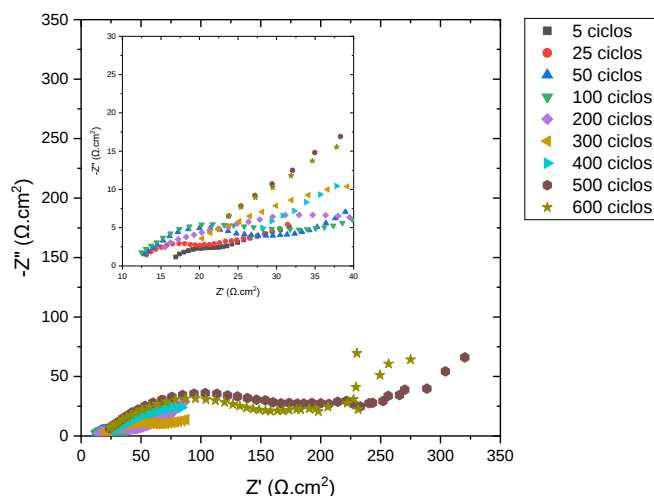


Figura 1. Diagrama de Nyquist para bateria padrão de Li-S.

A célula com membrana GO/MWCNT/Zn/Al manteve metade de sua capacidade inicial até o 600° ciclo. Observou-se pequena variação no diâmetro do semicírculo (Figura 2), indicando o efeito de barreira da membrana à passagem dos polissulfetos em direção ao eletrodo de Lítio.

Esses resultados indicam que a membrana adicionada atua mitigando o efeito “shuttle” ou efeito de transporte dos polissulfetos pela bateria, evitando a passivação do Lítio e auxiliando a manutenção da vida útil da célula.

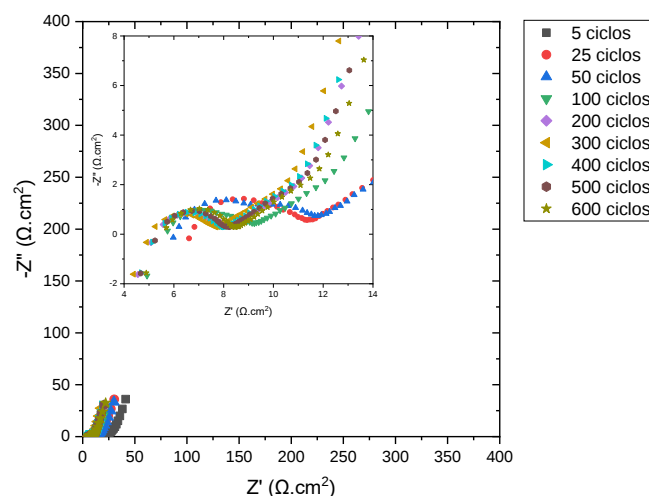


Figura 2. Diagrama de Nyquist para bateria de Li-S com membrana híbrida GO/MWCNTs/Zn/Al.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram de forma clara o impacto positivo de incorporação de membranas funcionais nas baterias de lítio-enxofre (Li-S). A célula padrão apresentou rápida degradação da capacidade específica, com perda superior a 50% antes do 300° ciclo e redução 86% no 600° ciclo e aumento do semicírculo no diagrama de Nyquist. Para a célula com a membrana, verificou-se manutenção de 50% no valor da capacidade inicial no 600° ciclo. A análise por EIE revelou pequena variação no diâmetro do semicírculo nas células com membrana, indicando menor passivação do eletrodo de lítio. Esses resultados confirmam que as membranas desenvolvidas são eficazes na mitigação do efeito *shuttle*, promovendo maior estabilidade e prolongando a vida útil da bateria.

Agradecimentos

CNPq (408760/2022-2) CAPES, FAPEMIG, Rota 2030/FUNDEP, RQ-MG e INCT Nanocarbono.

Referências

1. A. Manthiram, Y. Fu, Y.S. Su, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1125–1134.
2. S. Evers, L.F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1135–1143.
3. G. Zhou, S. Pei, L. Li, D.-W. Wang, S. Wang, K. Huang, F. Li, H.-M. Cheng, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 625–631.
4. Z.W. Seh, Y. Sun, Q. Zhang, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5605–5634.
5. R. Kukobat, T. Hayashi, T. Matsuda, M. Sunaga, T. Sakai, R. Futamura, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 650, 113–118.