



Catalisador para a reação de desprendimento de oxigênio em baterias metal-ar

Mayara Pereira Raposo

Vivian Yamashita

Dr. Vitor Leite Martins

Instituto de Química – Universidade de São Paulo

mayarapr@usp.br

Objetivos

Avaliar o desempenho de catalisador à base de ferro (hematita) para a reação de evolução de oxigênio em baterias Li-O₂, a fim de otimizar o eletrodo positivo.

Objetivos específicos

1. Sintetizar Fe₂O₃ por co-precipitação seguido de tratamento térmico.
2. Preparar eletrodos com Fe₂O₃ e sem, utilizando neste último apenas C65 e poliacrilonitrila (PAN).
3. Realizar uma comparação detalhada entre baterias fechadas sem e com catalisador.

Métodos e Procedimentos

A hematita (Fe₂O₃) foi sintetizada por co-precipitação a partir de nitrato de ferro (III) e NaOH, seguida de centrifugação, lavagem e secagem a 60°C overnight.

A espuma de níquel (Ni) de 10 mm, utilizada como superfície de deposição da tinta para se tornar o eletrodo, foi limpa por sonicção em HCl, etanol e água Milli-Q, e posteriormente seca com N₂ gasoso é colocada em estufa a vácuo.

Dois tipos de eletrodos foram preparados:

- Sem catalisador: C65 e PAN (80:20, 200 mg), dissolvidos em hexano, homogeneizados por agitação a 300 rpm. A tinta resultante desse processo foi deixada em agitação e sem temperatura overnight.
- Com catalisador: Fe₂O₃, PAN e C65 (35:20:45, 200 mg), dissolvidos em hexano, homogeneizados por maceração e agitação a 300 rpm. A tinta resultante também foi deixada em agitação e sem temperatura overnight.

Após, ambas as tintas foram aplicadas por drop casting sobre espuma de Ni limpa.

O eletrólito utilizado foi a solução de 1M LiTFSI em DMSO.

As baterias do tipo moeda foram montadas em glovebox sob atmosfera controlada de argônio. Para a montagem, utilizou-se um case negativo, um disco de Li limpo e cortado de 12 mm, duas fibras de vidro de 16 mm, 150 µL do eletrólito (1 mol/L de LiTFSI em DMSO), o eletrodo positivo previamente preparado, uma malha de aço de 10 mm e um case positivo. Depois, foi utilizado uma máquina de prensa hidráulica a fim de prensar o conjunto, garantindo o contato adequado entre todas as camadas.

Por fim, as baterias, tanto as com catalisador, quando as sem, foram submetidas a análises de

carga e descarga galvanostática e voltametria cíclica (CV).

Foi avaliada a morfologia da hematita em Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Resultados

Das análises via DRX e TEM, inferiu-se que a hematita é um material praticamente amorfo. Essa estrutura implica diretamente no comportamento das baterias com catalisador, explicando tanto as vantagens quanto os desafios de estabilidade. ⁽¹⁾

A partir dos resultados de carga/descarga galvanostática e da voltametria cíclica, foi observada uma boa performance nos primeiros ciclos da bateria com catalisador, porém, principalmente na CV, notou-se uma piora no último ciclo quando comparada com a bateria contendo apenas C65 e PAN.

Além disso, notou-se, na análise de voltametria, dois picos de oxidação bem definidos presentes na bateria com Fe₂O₃, possivelmente gerados pela reação de oxirredução complexa, envolvendo as transições de Fe²⁺ ↔ Fe³⁺, e a degradação do eletrólito e/ou carbono. ^(2, 3)

Conclusões

A boa performance do material nos primeiros ciclos demonstra sua alta capacidade como candidato para reduzir a histerese de tensão na carga/descarga em baterias de Li-O₂.

Entretanto, devido à degradação do eletrólito DMSO e/ou do carbono, bem como à possível presença de O₂ adsorvido na espuma de Ni porosa, sugerem-se esses fatores como contribuintes para a instabilidade cíclica.

Desse modo, conclui-se que a hematita possui potencial catalítico, porém necessita de maior estabilidade e estudos adicionais para validação.

Referências

1. UNIVERSIDADE DE UTAH. Materials Characterization Lab. **XRD Crystallinity by Integration**. 2024. <https://mcl.mse.utah.edu/xrd-crystallinity-by-integration/>.
2. ZENG, P. et al. Enhancement of Electrochemical Performance by the Oxygen Vacancies in Hematite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, n. 1, p. 13, 2017. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1783-0>.
3. ZHENG, X.; LI, J. A review of research on hematite as anode material for lithium-ion batteries. *Ionics*, v. 20, p. 1651–1663, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1262-5>. MAHNE, N. et al. Singlet oxygen generation as a major cause for parasitic reactions during cycling of aprotic lithium–oxygen batteries. *Nature Energy*, [s. l.], v.2, n. 5, p. 17036, 2017. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.3>