



Desenvolvimento de supercapacitores a partir de nanotubos de carbono e carvão ativado coque

Palavras chave: Supercapacitores, Energia, Sustentabilidade.

Autores:

Autor: Cesar Bernardino Brocchi - Universidade Estadual De Campinas - Unicamp

Orientador: Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin - Universidade Estadual De Campinas - Unicamp

INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos, uma das palavras que está mais em voga dentro das discussões socioeconômicas, de pesquisa e principalmente quando é discutido sobre energia é a palavra sustentabilidade, palavra esta que possui como ideia a necessidade de um desenvolvimento sustentável capaz de suprir as necessidades da geração de energia atual, sem colocar em risco a capacidade de atender as demandas das gerações futuras. Deste modo, temos que a importância de pesquisas na área de energias renováveis é de suma importância para os próximos passos de nossa sociedade, para que conquistamos desenvolvimentos que supram a demanda energética que não possuam impactos grandes ambientais, irreversíveis como o consumo de combustíveis fósseis que esta pesquisa no longo prazo visa auxiliar a substituir, mas de certa forma aproveitando se deste recurso natural que ainda encontra se muito abundante no nosso planeta.

O objetivo de pesquisa deste projeto são os supercapacitores (SC) e capacitores eletroquímicos (CE) dispositivos estes que apresentam um grande diferencial quando comparados com os capacitores comuns como o eletrolítico em vista dos supercapacitores e os capacitores eletroquímicos possuem uma elevada capacitância quando comparados com capacitores eletrolíticos, além de oferecerem um processo de carga e descarga em um intervalo de tempo menor e tolerar muitos mais ciclos de ciclabilidade (carga e descarga) quando comparados com outros dispositivos armazenadores de energia como por exemplo as baterias.

O comportamento de SC/CE acontece da seguinte forma: durante o processo de carga o eletrodo negativo atrai os cátions carregados positiva-mente enquanto os ânions estão acumulados no eletrodo positivo. É sabido que cada eletrodo pode ser tratado como um único capacitor de capacitância C_1 e C_2 com valor diretamente proporcional a área superficial A da interface eletrodo eletrólito e da permissividade, e inversamente proporcional à distância dos dois eletrodos.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

A capacitância total é controlada pelo eletrodo com menor valor de capacitância, deste modo temos a seguinte equação:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

Um aumento na tensão do capacitor (V) causa um aumento significativo de potência e energia por causa das dependências a seguir, onde $RESR$ é a resistência equivalente em série.

$$E = \frac{1}{2} C \Delta V^2$$

$$P_{\max} = \frac{\Delta V_{\max}^2}{4R_{ESR}}$$

A sua constituição é feita por dois eletrodos condutores elétricos em série separados por uma membrana mesoporosa que é molhada por uma solução de eletrólito dielétrico. Essa configuração é encapsulada no formato de Coin Cell.

Os SC/CE desenvolvidos neste projeto apresentam em sua constituição eletrodos no formato de buckypapers, que são um agregado macroscópico de nanotubos de carbono com um incremento de carvão ativado do tipo coque adicionado, carvão ativado este que apresenta as suas origens de resíduos provenientes de petróleo. Os nanotubos de carbono apresentam boa empregabilidade para estudos eletroquímicos, devido a apresentarem estabilidade química, rápida transferência de carga para reações de oxirredução, área superficial elevada, além de serem de fácil síntese e possuírem baixo custo, por sua vez o carvão ativado do tipo coque apresenta valores estupendos de área superficial o que pode possibilitar uma elevação nos valores de correntes do dispositivo, que consequentemente contribui para um elevado incremento de capacitância.

Metodologia Resultados e Discussão

Síntese do Carvão Ativado Coque

Foram utilizadas amostras de Coque de Petróleo (CP), fornecidas pela empresa Petrobrás, refinaria Replan, localizada em Paulínia, SP, Brazil.

Com relação as amostras de (CAC) foram trituradas e separadas com granulometria inferior a 0,9 mm. Foram utilizadas 50 g de CP, misturadas com água destilada e 200g de KOH, que foram agitadas por 60 minutos a 85 °C. Em seguida, a massa seca foi aquecida em forno elétrico, com taxa de aquecimento de 2,5 °C.min⁻¹ até 600 °C. Os sólidos resultantes desta etapa foram purificados, por meio da pré-lavagem com água destilada, lavagem ácida com HCl e neutralização por lavagem com água a 100 °C, até a obtenção de pH 7,0. A fase sólida, denominada coque de petróleo ativado (CPA) foi submetido a caracterização da sua estrutura porosa. O CPA apresentou densidade real igual a 2,1768 g.cm⁻³, medida por picnometria de gás hélio, em equipamento Quantachrome CorpTM, modelo Ultrapycnometer 1000. Os parâmetros da estrutura porosa estão apresentados na Tabela-1, que foram medidos por meio da adsorção de N₂ a 77 K, técnica BET, em equipamento Autosorb-1MP, Quantachrome CorpTM, com destaque para a área superficial específica (SSABET), área de microporos (SSAMIC) volume total dos poros (VP), volume de microporos (VMIC), volume de ultramicroporos (VUMIC), volume de supermicroporos (VSMIC), volume de mesoporos (VMESO), diâmetro médio de poros (d_{MP}), fração de ultramicroporos (XUMIC), fração de supermicroporos (XSMIC) e fração de mesoporos (XMESO).

Parâmetro físico	CPA
SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	2,038
ASE _{MIC} (m ² .g ⁻¹)	1,926
V _P (cm ³ .g ⁻¹)	1,338
V _{MESO} (cm ³ .g ⁻¹)	0,197
V _{MIC} (cm ³ .g ⁻¹)	1,142
V _{S_{MIC}} (cm ³ .g ⁻¹)	1,129
V _{UMIC} (cm ³ .g ⁻¹)	0,013
d _{MP} (nm)	2,627
X _{UMIC} (%)	0,94
X _{S_{MIC}} (%)	84,38
X _{MESO} (%)	14,68

Tabela 1- Parametros da estrutura porosa do (CAC)do tipo coque

Síntese Eletrodo de Buckypaper e Encapsulamento Coin – Cell

A síntese do buckypaper composto por (NC) e (CAC) foi feita a partir de 30 mg de (NC) e 30 mg de coque de petróleo ativado. Os (NC) utilizados são de paredes múltiplas foram fornecidos pela CNT Co. LTD, com 95% de pureza,

comprimento entre 1 e 25 μm e 10-40 nm de diâmetro. Após pesagem dos materiais, foram adicionados 1 g de dodecilsulfato de sódio e 400 ml de água deionizada, para homogeneizar a solução, utilizou-se de um sonificador de sonda por 30 minutos. Para se obter apenas as partes sólidas da solução, foi feito um processo de filtração com posterior purificação lavando-as com água deionizada. Após essa etapa, os eletrodos foram cortados em círculos de 12 mm de diâmetro com um EL-CUT (EL-CELL).

Devido ao caráter hidrofóbico dos (NC) e do (CAC) mostrou-se necessário realizar a funcionalização dos eletrodos mais especificamente com plasma de oxigênio para promover a interação do eletrólito de sulfato de lítio e ácido sulfúrico com os eletrodos. Esse processo foi feito em um reator de plasma em atmosfera de vácuo, aplicando-se 1,6 KV de diferença de potencial elétrico por 30 s.

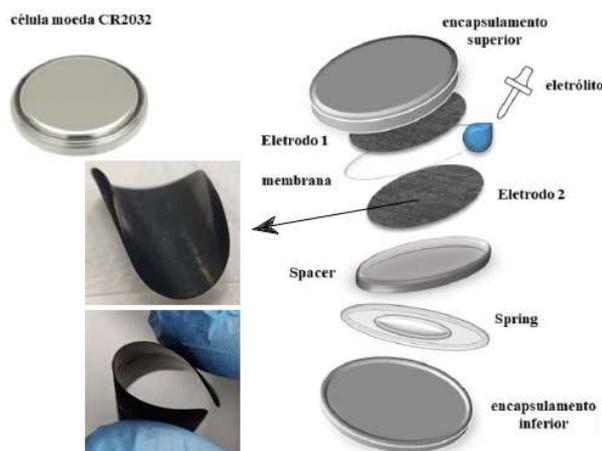


Figura -1 Buckypaper de Nanotubo de carbono e carvão ativado coque e Supercapacitor no encapsulamento Coin - Cell

Caracterização Eletroquímica:

Para o início da caracterização eletroquímica realizou-se um processo de ativação do material do eletrodo e do eletrólito com a aplicação de vinte ciclos voltamétricos consecutivos para deste modo possibilitar a penetração adequada do eletrólito dentro da estrutura porosa do eletrodo. Como primeiro teste de caracterização eletroquímica realizou-se voltametrias cíclicas, variou-se a tensão da célula de 0 a 0,7 V, foi alterado também a velocidade de varredura de 5, 10, 20, 25, 50 e 100 mV/s, subsequentemente aplicou-se uma análise Chronoamperometria realizada aplicando-se uma função degrau de voltagem de mesmo valor da voltmetria cíclica e estipulou-se o intervalo de 300 por sua vez a Espectroscopia de Impedância eletroquímica foi realizada numa faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz com dez pontos coletados por década além de uma pequena perturbação sinusoidal de 10 mV (pico a pico) para garantir linearidade na resposta de impedância.

Voltmetria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

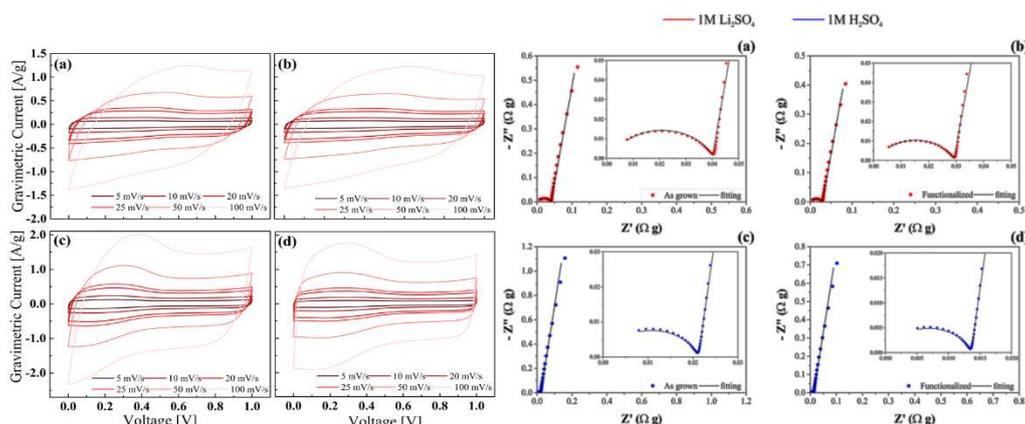


Figura 2 – Voltametria cíclicas de (SC) sintetizados com (NC)e (CAC)coque.

A Figura 1 (a-b) exibe curvas de voltametrias cíclicas obtidas a partir de (SC) que possuem como eletrólito aquoso sulfato de lítio, sendo o gráfico a o desempenho de um eletrodo não funcionalizado e o gráfico b o desempenho de um eletrodo

funcionalizado. Analisando os voltamogramas podemos concluir que as suas características de desempenho são próximas com um formato retangular, principalmente para baixas taxas de varredura, como 5 mV/s, 10 mV/s e 20 mV/s, o que indica um comportamento capacitivo ideal, mas conforme a taxa de varredura aumenta, as curvas CV tornam-se progressivamente deformadas, entretanto não se alteraram significativamente, indicando uma melhora em seu desempenho. A Figura 1(c-d) mostra curvas CV para (SC) que utilizam ácido sulfúrico como eletrólito e, como no caso dos dispositivos com sulfato de lítio, ambos os voltamogramas exibem uma forma retangular para baixas taxas de varredura, mas neste caso especificamente, a resposta em corrente gravimétrica do eletrodo sem funcionalização é maior do que o eletrodo funcionalizado, devido a uma possível funcionalização do material por parte do eletrólito de sulfato de lítio. É possível também observar em ambas as curvas ver picos de reações faradaicas que ocorrem na superfície de estado sólido do material que ocorrem de formas reversíveis amplas e fracas mudando de acordo com a taxa de varredura para eletrodos funcionalizados.

Chronoamperometria

	Eletrólito Ácido Sulfúrico		Eletrólito Sulfato de Lítio	
	Eletrodo Sem Plasma I (mA)	Eletrodos Com Plasma I (Ma)	Eletrodo Sem Plasma I (mA)	Eletrodos Com Plasma I (Ma)
0.8 V	0.2423	0.1823	0.0934	0.0475
0.9 V	0.2660	0.2218	0.0895	0.0573
1.0 V	0.3192	0.2218	0.0934	0.0652
1.1 V	0.3389	0.2356	0.1033	0.0712

Tabela 2 – Valores de corrente Residual após o intervalo de 300 segundos

A chronoamperometria foi utilizada para a determinação da janela de potencial comum a ser utilizada em todos os dispositivos, como parametro limitante foi estipulado uma janela de potencial que possui como valor de corrente residual inferior a aproximadamente 0.3 mA pois valores superiores a desencadariam aferições incorretas de desempenho dos dispositivos devido a presença capacitancias residuais provenientes da corrente residuais. Como pode ser observado valores superiores a 1.0 V para o eletrodo não funcionalizado que possui como eletrólito ácido sulfúrico o seu valor de corrente residual torna se superior ao valor limitante estipulo, deste modo, sendo definido como janela de potencial máxima a ser estudada o valor 1.0 V

Analises Estruturais

Alem das analises eletroquímicas brevemente expostas, também foram realizadas analises estruturais como Espectroscopia Raman, e estruturais morfológicas como Microscopia Eletrônica de varredura.

Referências Bibliográficas

1. Willian Gonçalves Nunes. Tese de Mestrado Desenvolvimento de Capa- citores eletroquímicos para armazenamento de energia.
2. M. Winter, R. J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245.
3. I.V. Barsukov, C.S. Johnson, J.E. Doninger, V.Z. Barsukov (eds.), *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Bat-teries, Supercapacitors and Fuel Cells*, Springer: Illinois, 2006.
4. P. Simon, Y. Gogotsi, Nature Materials 7 (2008) 845.
5. A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery - fundamentals and applications*, CRC Press: Boca Ra-ton, 2013.
6. F. Béguin, E. Frackowiak (eds.), *Supercapacitors Materials - Systems and Applications*, Wiley: Weinheim, 2013.
7. P. Simon, T. Brousse, F. Favier, *Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials*, Wiley: New Jersey, 2017.
8. 32. Zhang LL, Zhao X (2009) Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. 9. B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors – Scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer: New York, 1999.

10. H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer-Verlag: Berlin, 1999.
11. M.J. Moran, H.N. Shapiro, D.D. Boettner, M.B. Bailey, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 8th ed., Wiley: New York, 2014.
12. Z.Zhao, Z.Yang, Y.Hu, J.Li, X.Fan. Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups
- 13.K.Balasubramanian, M.Burghard. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes
14. Deng MG, Wang RQ (2013) The effect of the HClO₄ oxidization of pe-troleum coke on the properties of the resulting activated carbon for use in supercapacitors.
- 15.A Hirsch, O Vostrowsky. Functionalization of Carbon Nanotubes
16. Seredych M, Hulicova-Jurcakova D, Lu GQ, Bandosz TJ (2008) Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, den-sity and accessibility to ions on electrochemical performance.
- 17.D.Kolacyak, J.hde, C.Merten, A.Hartwig, U.Lommatzsch. Fast function-alization of multi-walled carbon nanotubes by an atmospheric pressure plasma jet
18. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Ferrari, A. C. e Robertson, J. 20, s.l. : The American Physical Society, 2000, Vol. 61.
19. Raman Spectroscopic Study of the Ion Association of Lithium Sulfate Aqueous Solutions. Rull, Fernando. s.l. : Zeitschrift für Naturforschung, 1995, Vol. 50, pp. 292-300.
20. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. François Be- guin, Volker Presser, Andrea Balducci, Elzbieta Franckowiak. 2014, Ad- vanced Materials, pp. 2219-2251.
21. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-pho-non. Ferrari, Andrea C. s.l. : Elsevier, 2007, Vol. 143.
- 22.Review on supercapacitors: Technologies and materials. Ander González , Eider Goikolea , Jon Andoni Barrena, Roman Mysyk . 2016, Elsevier, pp. 1189-1206.
23. Ana Claudia Pina, Alejandro Amaya, Jossano Saldanha Marcuzzo , Aline C. Rodrigues, Mauricio R. Baldan, Nestor Tancredi and Andrés Cuña . Su-percapacitor Electrode Based on Activated Carbon Wool Felt.
24. Ahmed Barhoum, Pieter Samyn, Thomas Öhlund d and Alain Dufresne. Review of recent research on flexible multifunctional nanopapers.
25. Ayesha Kausar, Hafsa Ilyas & Muhammad Siddiq. Current Research Sta-tus and Application of Polymer/Carbon Nanofiller Bucky paper: A Review.
26. Jihua Gou, Zhiyong Liang and Ben Wang. Experimental Design And Op-timization Of Dispersion Process For Single-Walled Carbon Nanotube Bucky Paper.
27. Yan Zhang, Xuejin Li, Jufeng Huang, Wei Xing, and Zifeng Yan. Func- tionalization of Petroleum Coke Derived Carbon for Synergistically En- hanced Capacitive Performance.