



ELETRODOS DE CARBONO DECORADO COM DIFERENTES METAIS PARA DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Vanzetto, A.(1)*; Teloken, F.(1); Poletto, M.(1); Tilton Dias, O.(2); Zattera, A.J.(1).
(1) UCS, (2) UofT

[*abvanzetto@ucs.br](mailto:abvanzetto@ucs.br)

Resumo: Neste trabalho, desenvolvemos supercapacitores com alta capacitância, utilizando eletrodos sustentáveis decorados com metais para melhorar o desempenho. Fontes de energia renovável de produção intermitente, como a eólica e a solar, requerem sistemas de armazenamento eficientes para maximizar seu aproveitamento, devido à variabilidade na geração e demanda de energia. Supercapacitores surgem como uma alternativa promissora, oferecendo maiores densidades de potência e taxas de transferência com baixa resistência em série, além de alta velocidade de carga/descarga e baixo nível de aquecimento, o que os torna mais seguros e estáveis no longo prazo. Materiais carbonáceos, obtidos a partir de resíduos agroindustriais, são investigados para eletrodos devido às suas características vantajosas. No entanto, é necessário aprimorar esses materiais para atender aos requisitos industriais. Este trabalho utilizou diferentes metais (cobre, prata, cobalto e níquel) depositados por *sputtering* em carvões ativados e, avaliou a capacitância específica e estabilidade dos eletrodos. Os resultados mostraram que os carbonos com Co, Ni e Ag apresentaram capacitâncias específicas até 5 vezes maiores e melhor estabilidade ao longo dos ciclos, abrindo perspectivas promissoras para alternativas sustentáveis em armazenamento de energia.

Palavras-chave: armazenamento de energia, supercapacitores, eletrodos de carbono, carbono decorado com metais.

INTRODUÇÃO

A expansão do uso de energias renováveis encontra limitações, dentre outros aspectos, no processo de armazenamento de energia, uma vez que sua produção intermitente e sazonalmente variável, requer o uso de dispositivos que possam armazenar o excedente de energia e fornecê-la posteriormente sob demanda (1).

Materiais carbonáceos têm recebido importante atenção nas pesquisas para aplicações em armazenamento de energia. Dentre os materiais baseados em carbono que vêm sendo explorados destaca-se o grafite, grafeno, nanotubos de carbono, negro de fumo, biocarvão e carvão ativado (2).

O carvão ativado é um material carbonáceo com estrutura altamente porosa que pode ser obtido a partir de diferentes precursores vegetais e minerais, tais como resíduos agrícolas e lignocelulósicos (3).

O carvão ativado produzido comercialmente, apresenta área superficial em torno de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, a depender da matéria-prima e método de ativação empregado (4). Para aumentar esta área superficial, criando novos poros e removendo impurezas que obstruem os poros existentes, faz-se uso de modificações, ou tratamentos químicos com reagentes ácidos ou básicos. Além disso, diferentes funcionalidades podem ser introduzidas na superfície do carvão ativado por meio de vários tratamentos físicos e/ou químicos (5).

Inúmeros estudos investigaram a aplicação de métodos de dopagem metálica para funcionalizar a superfície de carvões ativados envolvendo diferentes tipos de metais como os alcalino-terrosos (Mg ou Ca) e metais de transição como Cu, Cr, Ni ou Fe. Visando aumentar sua seletividade em aplicações como adsorção de poluentes e captura de CO_2 (6).

No campo de dispositivos de armazenamento de energia, o carvão ativado tem sido aplicado como eletrodo em supercapacitores assimétricos (7). Otimizar a superfície e a condutividade de materiais de eletrodos à base de carbono é crucial no aperfeiçoamento dos dispositivos para armazenamento de energia. Porém, sabe-se que as interações π (π) de materiais à base de carbono tornam a área superficial específica e a taxa de difusão de íons menores e, conseqüentemente, reduz a capacitância específica e a taxa de carga/descarga. Desta forma, emprega-se a dopagem dos materiais de carbono com heteroátomos (por exemplo, N, S, Bi, Mo, P) a fim de aprimorar propriedades eletroquímicas (8).

Lin *et al.*, (1) avaliaram o uso de carvão ativado dopado com nanofios de prata unidimensionais com diferentes diâmetros, como componente da pasta para a formação do eletrodo em supercapacitores de dupla camada elétrica. Os autores observaram que a capacitância dos eletrodos de carvão dopados foi aumentada em aproximadamente 40% quando comparados com os eletrodos de carvão não dopados.

No presente trabalho, é proposto um estudo preliminar do comportamento eletroquímico de eletrodos produzidos a partir de carvão ativado tratado com ácidos (fosfórico e sulfúrico), decorado com diferentes metais e percentuais mássicos (prata, cobre, cobalto e níquel), além de explorar a relação entre a capacitância específica e molhabilidade do eletrodo pelo eletrólito.

METODOLOGIA

Materiais e métodos

Neste trabalho, o carvão ativado comercial CAS: 7440-44-0 (Cinética Reagentes e Soluções) foi tratado com ácido sulfúrico P.A $\geq 98\%$ (VETEC) e ácido fosfórico 80% (Synth), conforme metodologia anteriormente descrita na literatura para modificação superficial de carvão ativado (9,10). No tratamento com ácido sulfúrico, foi empregada uma proporção de 0.1:100 ou, 0,1 grama de carvão ativado/100 ml de solução 20 mol/L de ácido sulfúrico por 6 horas sob agitação. Para o tratamento com ácido fosfórico utilizou-se uma proporção de 1:1 de carvão para H₃PO₄ puro em repouso por 24h. Após os tratamentos ácidos, as amostras foram lavadas com água deionizada até atingir pH em torno de 5,8 e, por fim, foram secas em estufa a 100 °C por 12 horas.

A seguir, foram depositados pelo método de *sputtering*, os seguintes metais sobre a superfície dos carvões tratados com ácidos: Cobalto (Co), Níquel (Ni), Prata (Ag) e Cobre (Cu), em concentrações de 1 e 2% (m/m). Os parâmetros para a deposição dos metais foram, correntes entre 150 e 400 mA, pressão de trabalho de $1,80 \times 10^{-2}$ a $8,6 \times 10^{-6}$ mbar em um tempo de processo de 1 a 40 min, conforme a amostra. A descrição das amostras deste estudo encontra-se no Quadro 1.

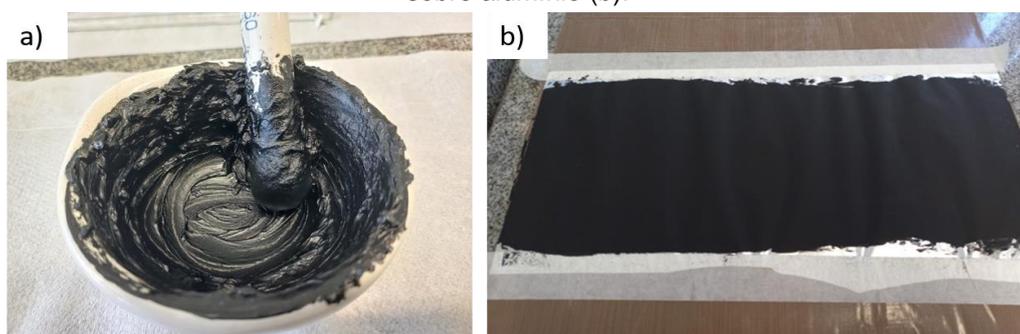
Quadro 1 - Nomenclatura das amostras

Nome da amostra	Descrição
CA	carvão ativado comercial
CA-AF	carvão ativado tratado com ácido fosfórico
CA-AS	carvão ativado tratado com ácido sulfúrico
CA-AF 1% Ag	carvão ativado tratado com ácido fosfórico contendo 1% de Ag
CA-AF 2% Ag	carvão ativado tratado com ácido fosfórico contendo 2% de Ag
CA-AF 1% Cu	carvão ativado tratado com ácido fosfórico contendo 1% de Cu
CA-AF 2% Cu	carvão ativado tratado com ácido fosfórico contendo 2% de Cu
CA-AS 1% Co	carvão ativado tratado com ácido sulfúrico contendo 1% de Co
CA-AS 2% Co	carvão ativado tratado com ácido sulfúrico contendo 2% de Co
CA-AS 1% Ni	carvão ativado tratado com ácido sulfúrico contendo 1% de Ni
CA-AS 2% Ni	carvão ativado tratado com ácido sulfúrico contendo 2% de Ni

Produção dos eletrodos

Os eletrodos foram produzidos pelo método *slurry*, o qual consiste em formar uma pasta homogênea com os componentes da formulação e aplicar sobre um substrato, seguido de uma etapa de secagem. A proporção dos componentes foi baseada na literatura (11), sendo empregado 1:1:8 de material ativo, polímero e cargas, respectivamente. O polímero utilizado foi o poli(fluoreto de vinilideno) - (PVDF) e como carga foi utilizado negro de fumo comercial. O material ativo é considerado cada amostra de carvão tratado com os ácidos contendo metais depositados. A Figura 1 apresenta o aspecto físico do *slurry* e o aspecto após a aplicação sobre uma folha de alumínio e secagem para evaporação do solvente. Para a caracterização do eletrodo foram cortadas amostras de aproximadamente 2 x 2 cm.

Figura 1 - Aspecto físico da pasta (*slurry*) para formar o eletrodo (a), aspecto da pasta após aplicação sobre alumínio (b).



Caracterização dos carvões ativados

A avaliação textural e de área de superfície das amostras de carvão ativado antes e após o tratamento ácido foi realizada pelo método Método de Brunauer, Emmett, Teller (BET). A morfologia foi visualizada por meio de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

Estudo eletroquímico dos eletrodos

Para caracterização eletroquímica, realizou-se o ensaio de voltametria cíclica, utilizando-se para isso o potenciostato da marca Ivium, um eletrodo de referência de Hg_2Cl_2 e um contra eletrodo de Platina. Os parâmetros da análise foram taxas de varredura de 20, 30, 50, 100, 150, 200 e 250 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em um passo de 10mV e uma faixa de tensão de -0,2 V a 1 V. O eletrólito utilizado foi a solução aquosa de Na_2SO_4 a 0,5 M. A molhabilidade do material do eletrodo foi investigada por medidas de ângulo de contato com a água, realizadas em triplicata à temperatura ambiente, no instante $t = 0$ s.

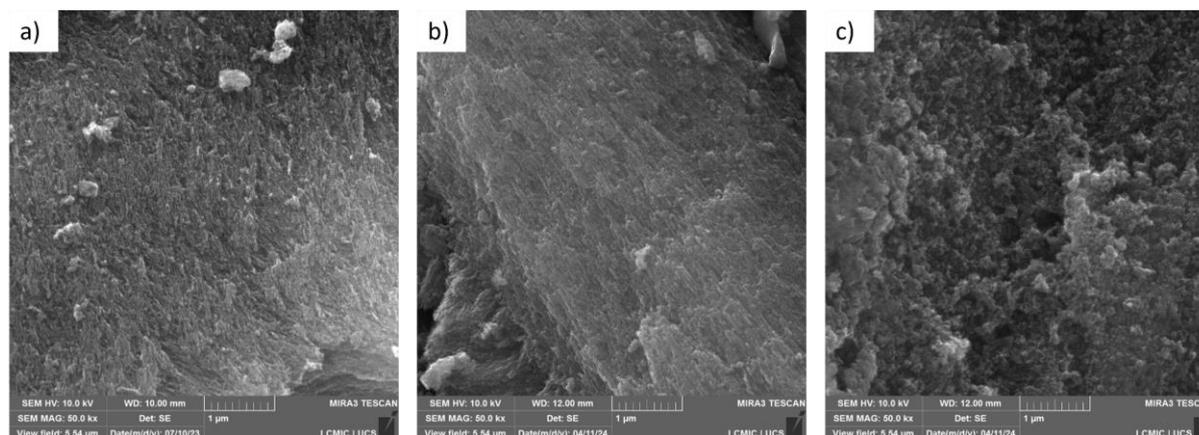
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 contém os valores obtidos da análise da área superficial pelo método BET e as micrografias da Figura 2 mostram o aspecto da superfície do carvão ativado comercial (a), após tratamento com ácido fosfórico (b) e com ácido sulfúrico (c). Observa-se nas micrografias que uma maior irregularidade superficial foi formada após o tratamento com ácido sulfúrico, o que confirma o aumento da área superficial observado também pelo método BET. A amostra CA-AF apresentou maior valor de área superficial com aproximadamente $1286\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, em relação à CA-AS, de $1048\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, isso devido ao maior diâmetro de poros, ainda que em menor volume. Com relação a morfologia a amostra CA-AF apresentou menor irregularidade superficial, visível a esta magnificação.

Tabela 1 – Resultados da análise superficial pelo método de BET do carvão ativo comercial e tratado com ácido fosfórico e sulfúrico.

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poros (nm)
CA	562,206	0,700	2,297
CA-AF	1286,659	1,204	3,744
CA-AS	1048,1093	1,432	2,004

Figura 2 – Micrografias de MEV-FEG da superfície dos carvões ativados antes (a) e após o tratamento com ácido fosfórico (b) e ácido sulfúrico (c).



A partir das curvas de voltametria cíclica dos eletrodos produzidos, obteve-se a capacitância específica de cada amostra, conforme a Tabela 2. A curvas representativas para cada amostra são apresentadas na Figura 3. Observa-se que, de modo geral, as curvas apresentaram comportamento predominantemente pseudocapacitivo, o que é característico para carvão ativado decorado com metais (12,13). Embora as amostras de carvão tratado com ácido fosfórico tenham apresentado maior área superficial, não se observou uma tendência de maiores

valores de capacitância específica, isso porque, este parâmetro também sofre influência de outros aspectos do material poroso, como a acessibilidade dos poros pelo eletrólito, que por sua vez também pode ser afetado pela química de superfície, tamanho, distribuição e orientação dos poros, entre outros fatores (14).

Para determinação dos valores de capacitância específica (C_s), dos eletrodos caracterizados, foi utilizado a Equação 1 para cada análise.

$$C_s = \frac{1}{2 \cdot m \cdot v \cdot \Delta V} \int_{V_i}^{V_f} I(V) \cdot dV \quad (1)$$

Considerando os valores para massa (m) em gramas, taxa de varredura (v) em volts por segundo, diferença de potencial aplicado no eletrodo (ΔV) em volts, corrente elétrica (I) em ampères e a capacitância específica (C_s) em Farads por grama.

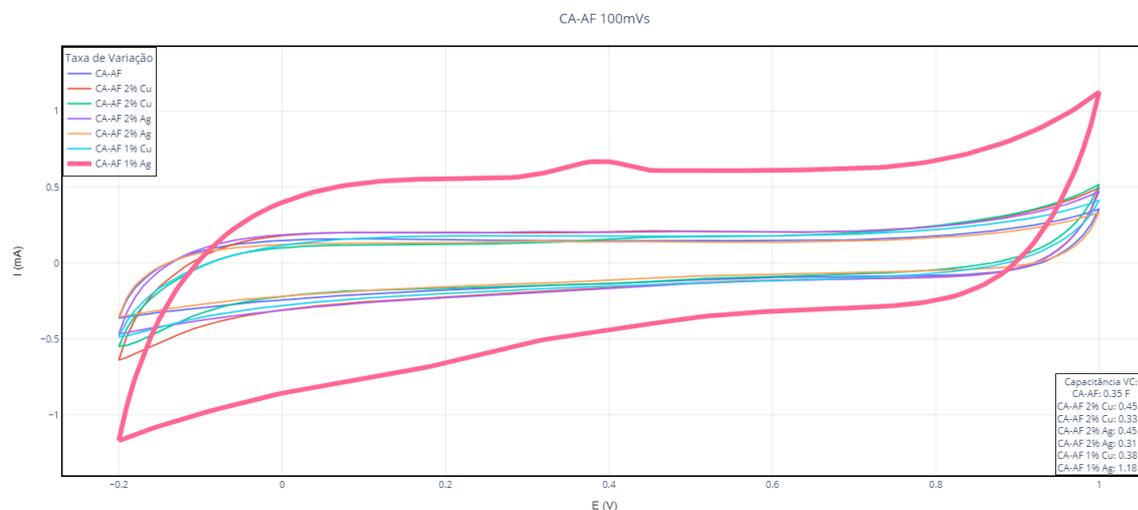
Verificou-se que as amostras com maior capacitância quando medidas a uma taxa de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ foram as contendo 1% de Cobalto e 1% de Prata. Contudo não nota-se uma correlação direta entre o percentual de metal na amostra e uma maior capacitância, em alguns casos, um maior teor de metal resultou em menor capacitância específica. Isto pode ser atribuído ao processo de deposição de metais utilizado, que pode não recobrir uniformemente todas as partículas do pó como pode ser visualizado nas micrografias da Figura 4, onde observam-se regiões (em contraste mais claro) onde há maior predominância de partículas metálicas e regiões mais escuras, onde predomina o carbono.

Tabela 2 – Capacitância específica (C_s) obtida por voltametria cíclica a uma taxa de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

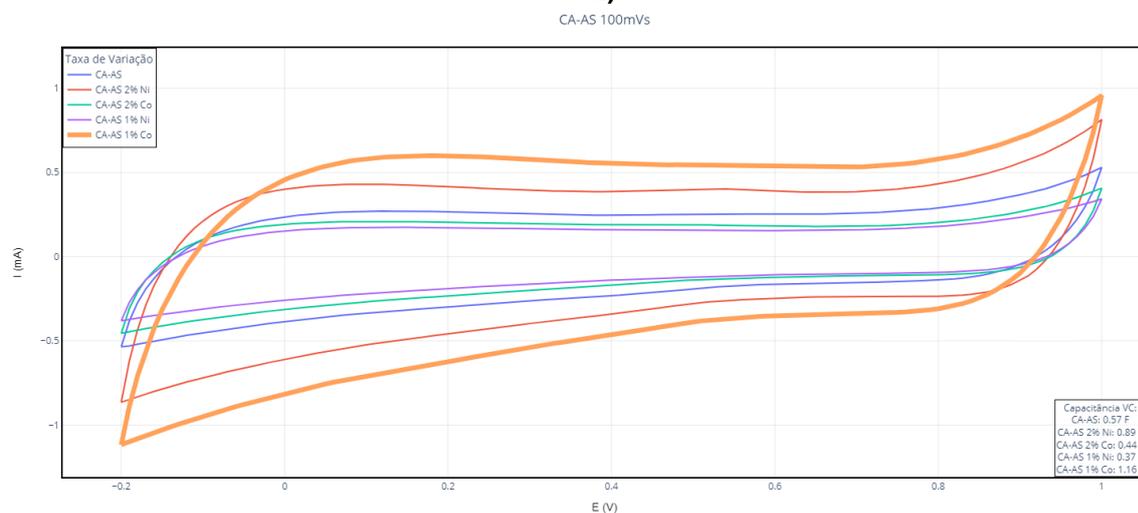
Amostra	Massa (g)	Capacitância (mF)	Capacitância específica (mF.g ⁻¹)
CA-AF	0,0059	0,34985	247,86
CA-AS	0,0073	0,57978	322,83
CA-AS 1% Ni	0,0056	0,36682	272,99
CA-AS 2% Ni	0,0071	0,88641	524,48
CA-AS 1% Co	0,0047	1,15982	1032,07
CA-AS 2% Co	0,0052	0,43892	353,35
CA-AF 1% Ag	0,0063	1,16114	782,67
CA-AF 2% Ag	0,0063	0,44766	296,07
CA-AF 1% Cu	0,0066	0,39772	237,18
CA-AF 2% Cu	0,0059	0,43785	314,41

Destaca-se um comportamento diferente para a amostra CA-AF 1% Ag, em relação às demais, apresentando um ombro pronunciado na curva anódica em torno de 0,4 V, o que representa uma possível reação redox entre a prata e os elementos do eletrólito, conforme relatado por outros autores (15,14,16).

Figura 3 - Gráficos de voltametria cíclica realizada a uma taxa de varredura de 100 mV.s⁻¹ (a) amostras tratadas com ácido fosfórico, (b) amostras tratadas com ácido sulfúrico.



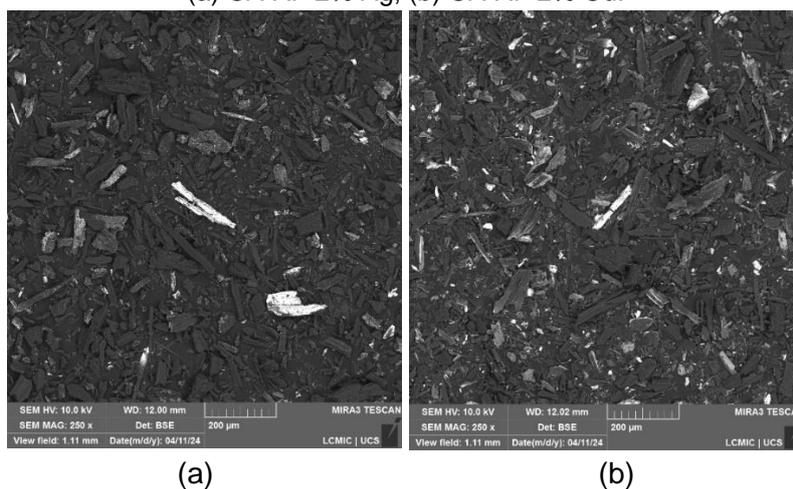
a)



b)

Para as amostras que demonstraram maior capacitância específica, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em taxas de varredura maiores (Figura 5), a fim de verificar a estabilidade do eletrodo, o que é evidenciado pelo aumento da área da curva. Além disso, para a amostra de maior capacitância, a CA-AS 1% Co, comparou-se a variação da área com o aumento da taxa de varredura, em relação a amostra CA-AS 2% Co, onde observou-se que a amostra com 1% de Co claramente teve um incremento maior na área da curva em relação a amostra com 2%, ou seja, o aumento do percentual mássico de metal, não resultou em maior capacitância específica.

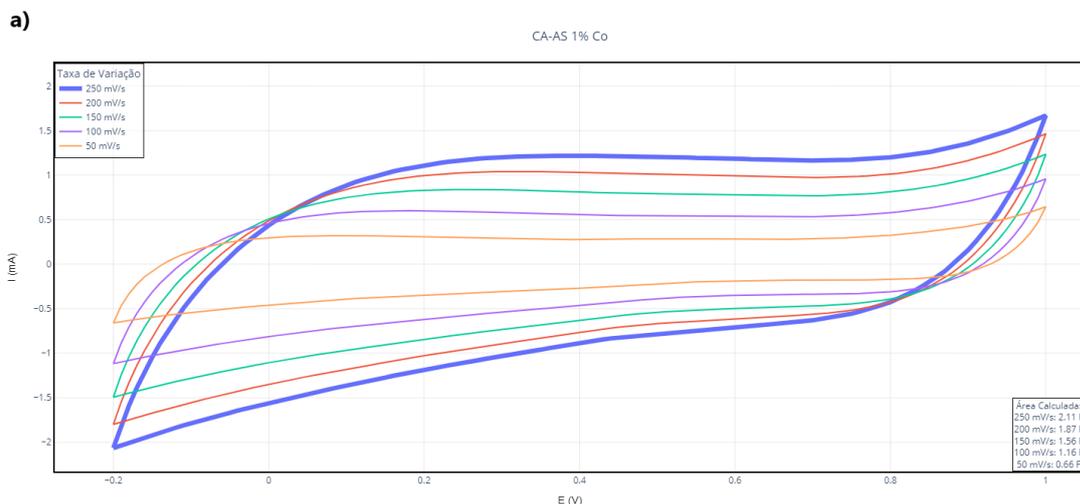
Figura 4 - Microscopia eletrônica do pó de carvão ativado após a deposição de metais por *sputtering*.
 (a) CA-AF 2% Ag, (b) CA-AF 2% Cu.

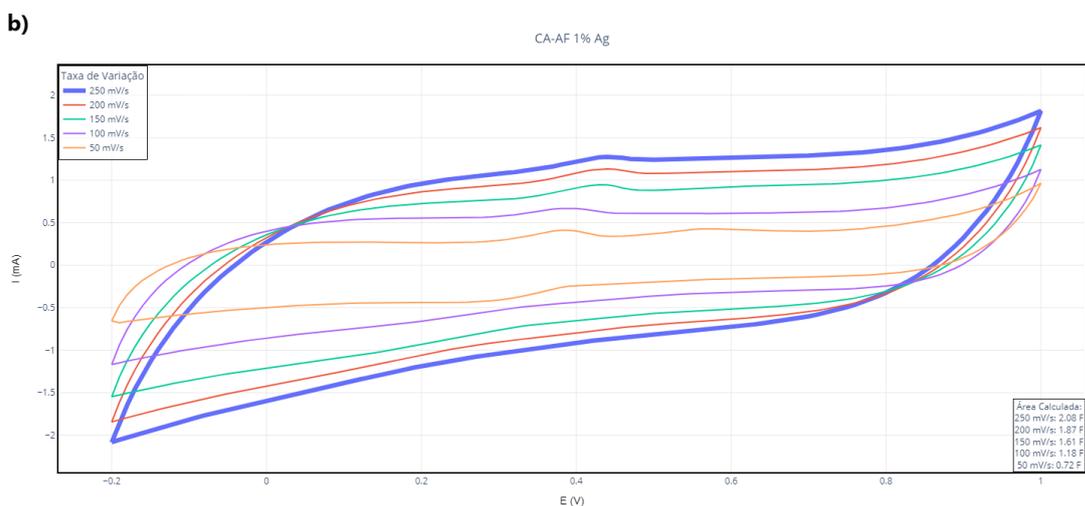


Isso, como mencionado anteriormente, deve-se ao fato de a capacitância específica ser dependente de diferentes parâmetros e características do material, além da possibilidade de uma má homogeneização ser derivada do processo de *sputtering* das partículas metálicas sobre as partículas de pó do carvão ativo. Também destaca-se o valor elevado de capacitância específica para a amostra com 1% de Co, de 1032,07 mF.g⁻¹. Outros autores também relataram o uso de cobalto como um bom material para ser usado em eletrodos compostos com carvão ativo para supercapacitores (15).

Na comparação para diferentes taxas de varredura, o incremento da área reflete diretamente no comportamento do eletrodo em razão da reação predominar na região superficial, aumentando diretamente a corrente elétrica drenada durante a condução. Com a diminuição do tempo de oxirredução mais profunda, não difundindo completamente os íons do eletrólito no material, contribuindo assim, para um aumento na área da análise de voltametria cíclica.

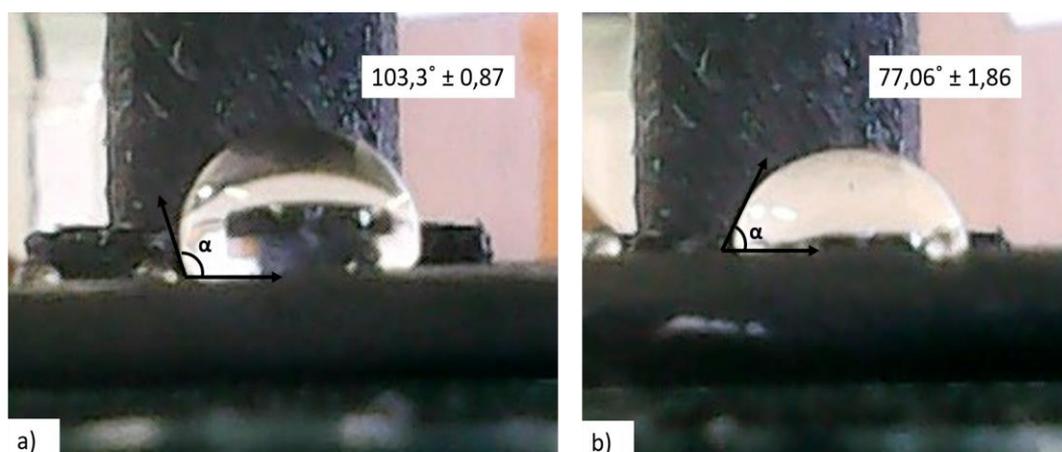
Figura 5 – Curvas de voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura.
 a) CA-AS 1% Co, b) CA-AF 1% Ag





Para a caracterização preliminar do desempenho eletroquímico, foram realizadas medidas de ângulo de contato, conforme apresentado nas imagens da Figura 6. Sabe-se que há relação entre uma melhor resposta eletroquímica do eletrodo e um menor ângulo de contato com a água, para eletrólitos aquosos. Isso ocorre devido a melhor interação do eletrólito aquoso com material carbonáceo, e indica uma maior molhabilidade da estrutura porosa do eletrodo pelo eletrólito, aprimorando o transporte, movimentação e transferência de íons, essenciais para eficiência do dispositivo (17).

Figura 6 - Imagens representativas da análise de ângulo de contato com a água no tempo zero das amostras (a) CA-AF 1% Ag (b) CA-AS 1% Co.



Verificou-se que o eletrodo de carvão ativado tratado com ácido sulfúrico apresentou maior molhabilidade (menor ângulo de contato com a água), em relação ao tratado com ácido fosfórico. Isto pode ser devido a uma maior interação superficial entre o eletrólito de sulfato e os possíveis átomos de enxofre presentes na superfície do carvão ativado tratado. Este resultado corrobora o maior valor de capacitância específica alcançado pelo eletrodo CA-AS 1% Co. Contudo, se faz necessário a comprovação por outros testes físico-químicos.

CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se o tratamento ácido e a deposição de metais na superfície de carvão ativado comercial a fim de verificar a potencial aplicação como eletrodo em dispositivos de armazenamento de energia. Foi possível concluir que há grande relação entre o ângulo de contato do material do eletrodo formado com a água e suas propriedades eletroquímicas, logo, a modificação superficial das estruturas carbonosas é um aspecto importante a ser considerado no desenvolvimento de eletrodos visando a maior interação e molhabilidade. Além disso, o tratamento químico do material carbonáceo favorece o aumento da área superficial pela criação de porosidade e irregularidades superficiais, o que facilita permeação de íons e elétrons. É preciso investigar ainda, se o tratamento químico com ácido fosfórico e sulfúrico é capaz de introduzir heteroátomos (S e P) na estrutura de carbono, favorecendo melhor interação com o eletrólito.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. LIN, Jian-Yang et al. Diameter effect of silver nanowire doped in activated carbon as thin film electrode for high performance supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 477, p. 257-263, 2019.
2. ZHANG, Xiaohua et al. Porous and graphitic structure optimization of biomass-based carbon materials from 0D to 3D for supercapacitors: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 460, p. 141607, 2023.
3. SHARMA, Gaurav et al. Activated carbon as superadsorbent and sustainable material for diverse applications. **Adsorption Science & Technology**, v. 2022, p. 1-21, 2022.
4. FISCHER, Helen Caroline Valter et al. Estudo da capacidade de adsorção de carvões ativados comerciais versus tempo de armazenamento. **Ciência Florestal**, v. 29, p. 1090-1099, 2019.
5. ULLAH, Sami et al. Activated carbon derived from biomass for wastewater treatment: Synthesis, application and future challenges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 106480, 2024.
6. ABD, Ammar Ali; OTHMAN, Mohd Roslee; KIM, Jinsoo. A review on application of activated carbons for carbon dioxide capture: present performance, preparation, and surface modification for further improvement. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 32, p. 43329-43364, 2021.
7. WINATA, Ashianti Stenny; DEVIANTO, Hary; SUSANTI, Ratna Frida. Synthesis of activated carbon from salacca peel with hydrothermal carbonization for supercapacitor application. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 3268-3272, 2021.

8. REZENDE, I. H. W. S.; BORGES, L. E. P.; PEREIRA, R. P. Supercapacitors: Review. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 11, n. 15, p. e226111537069, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i15.37069.
9. DEMIRAL, İlknur; SAMDAN, Canan; DEMIRAL, Hakan. Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, p. 100873, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100873>
10. HEIDARINEJAD, Zoha et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 393-415, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
11. PATEY, T. J. et al. Electrode engineering of nanoparticles for lithium-ion batteries—Role of dispersion technique. **Journal of Power Sources**, v. 189, n. 1, p. 590-593, 2009.
12. JACKSON, Paloma Cristina et al. Estudo de decoração de carvão ativado por óxidos metálicos de transição como material eletrodo em supercapacitores. 2021. Dissertação - Mestrado em Eng. Elétrica – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2021.
13. MARKOULIDIS, Foivos et al. Composite electrodes of activated carbon and multiwall carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles for high power energy storage. **Journal of Composites Science**, v. 3, n. 4, p. 97, 2019.
14. RAJESWARI YOGAMALAR, N.; SHARMA, Kalpana; SHAFI, P. Muhammed. An overview, methods of synthesis and modification of carbon-based electrodes for supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 55, p. 105727, 2022.)
15. PIRES, Bruno Morandi et al. Characterization of porous cobalt hexacyanoferrate and activated carbon electrodes under dynamic polarization conditions in a sodium-ion pseudocapacitor. **Journal of energy chemistry**, v. 54, p. 53-62, 2021.
16. TAKAHASHI, Giuliana Hasegava. Desenvolvimento de material híbrido anódico para baterias de íons de Li baseado em carvão ativado e nanotubos de carbono decorados com prata. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
17. ZHAO, Lei et al. Electrolyte-wettability issues and challenges of electrode materials in electrochemical energy storage, energy conversion, and beyond. **Advanced Science**, v. 10, n. 17, p. 2300283, 2023. <https://doi.org/10.1002/adv.202300283>

CARBON ELECTRODES DECORATED WITH DIFFERENT METALS FOR ENERGY STORAGE DEVICES

ABSTRACT: In this work, we developed supercapacitors with high capacitance, using sustainable electrodes decorated with metals to improve performance. Renewable energy sources with intermittent production, such as wind and solar, require efficient storage systems to maximize their use, due to the variability in energy generation and demand. Supercapacitors emerge as a promising alternative, offering higher power densities and transfer rates with low series resistance, in addition to high charge/discharge speed and low heating level, which makes them safer and more stable in the long term. Carbonaceous materials, obtained from agro-industrial waste, are investigated for electrodes due to their advantageous characteristics. However, it is necessary to improve these materials to meet industrial requirements. This work used different metals (copper, silver, cobalt and nickel) deposited by sputtering on activated carbons and evaluated the specific capacitance and stability of the electrodes. The results showed that carbons with Co, Ni and Ag presented specific capacitances up to 5 times higher and better stability throughout the cycles, opening promising perspectives for sustainable alternatives in energy storage.

Keywords: energy storage, supercapacitors, carbon electrodes, carbon decorated with metals.