

MÉTODO DE SULFURIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMO CÁTODO PARA USO EM BATERIAS DE LI-S COM ELETRÓLITOS ORGÂNICOS À BASE DE CARBONATO

Palavras-Chave: BATERIAS DE LI-S, CÁTODO, ENXOFRE

Autores(as):

MARIA ELIS GOBBO NOGUEIRA, FEQ - UNICAMP

Ms. ÉRICK ALVES SANTOS, FEEC - UNICAMP

Prof. Dr. GUSTAVO DOUBEK, FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO

O emprego de baterias de íon-lítio (LiBs) cresceu de maneira exponencial desde a sua introdução no mercado no início da década de 1990, impulsionado principalmente pelo desenvolvimento de equipamentos eletrônicos que necessitavam de alta densidade de energia (KASSATLY, 2010). Essas baterias dominam o panorama atual, porém, ainda apresentam certas limitações, que reduzem o seu potencial. Nesse contexto, as baterias de lítio-enxofre (Li-S) despontaram como uma alternativa promissora à substituição de suas precursoras, apresentando alta capacidade teórica ($1.675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), elevada densidade energética ($2.600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) e uso de um material abundante e de baixo custo, o enxofre (GONG et al., 2023).

Apesar das vantagens apresentadas, a aplicabilidade, comercialização e uso em larga escala das baterias de Li-S são restringidas pelo *Efeito Shuttle*, presente de modo intrínseco à química de funcionamento da bateria. Esse efeito consiste na formação de polissulfetos solúveis no eletrólito (LiPSs), resultantes da redução do Enxofre (S_8), que migram para o ânodo de lítio, culminando na perda de material ativo, passivação da superfície do Lítio (Li) e autodescarga interna. Prejudicando, portanto, a performance dos ciclos de carregamento e culminando na perda de eficiência coulombiana (YUAN et al., 2018).

Diante disso, o uso de materiais à base de carbono como *hosts* para o S_8 é apontado como uma das formas de mitigar o *Efeito Shuttle*, posto a capacidade das ligações C-C de estabilizarem e “aprisionarem” o composto (RAFIE et al., 2022). Nesse ínterim, buscou-se estudar o uso do Carvão Ativado (AC) nesse processo; que resultaria na formação do composto S:AC, empregado como material ativo nos cátodos. O AC mostra-se favorável em razão de sua boa condutividade térmica e elevadas área superficial e porosidade, além de poder ser obtido a partir de

biomassa (SANTOS, 2022). Com isso, avaliou-se o emprego de diferentes proporções de S e AC (1/2:1, 1:1, 2:1 e 4:1), e também, o uso desses materiais em baterias com eletrólitos a base de carbonato. O eletrólito de carbonato, comumente empregado em baterias de Li-íon, apresenta uma maior estabilidade térmica em relação ao eletrólito à base de éter, dado seu maior ponto de ebulição, reduzindo o risco de explosões. Em contrapartida, os solventes presentes nesse eletrólito reagem irreversivelmente com os LiPSs supracitados, impedindo o uso desse tipo de eletrólito, o que evidencia a necessidade de hospedagem desse material (RAFIE et al., 2022).

O presente trabalho teve como objetivo a produção em larga escala de cátodos sulfurizados compatíveis com eletrólitos à base de carbonato, visando o desenvolvimento de baterias de Li-S. Por meio dessa abordagem, buscou-se contribuir para o avanço de sistemas de armazenamento de energia mais eficientes e sustentáveis, com aplicações potenciais em veículos elétricos, dispositivos portáteis e armazenamento de energia renovável por meio de um método de fabricação baseado em AC como *host*, capaz de mitigar o *Efeito Shuttle*.

METODOLOGIA

A metodologia empregada foi dividida em quatro partes essenciais, sendo: a síntese do compósito S:AC; o preparo da tinta (*slurry*) para os cátodos, a montagem e a ciclagem das baterias.

SÍNTESE DO COMPÓSITO S:AC

A formação do compósito ocorre através do emprego de Enxofre (S₈, *Sigma Aldrich*) e Carvão Ativado (AC, *Kuraray 80F*). Esses materiais foram misturados seguindo as proporções: 1/2:1, 1:1, 2:1 e 4:1. Em seguida, diluídos em Etanol 99,3%. As quatro soluções resultantes foram submetidas a agitação constante por 3 horas à 300RPM em um moinho de bolas (90 minutos em sentido horário e 90 minutos em anti-horário). Finalizada a agitação, o Etanol restante foi separado por meio de uma filtração em kitassato. Por fim, os materiais passaram por

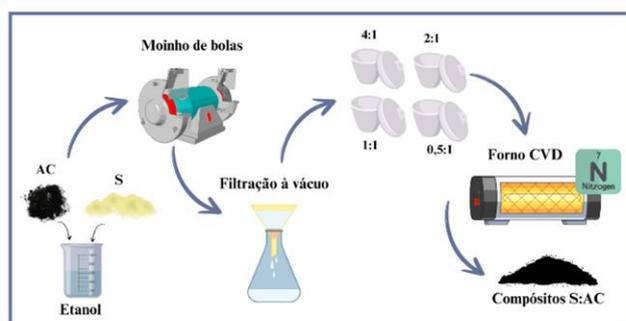


Figura 1. Etapas presentes na síntese do compósito. Estão presentes a mistura das matérias primas, a agitação em moinho de bolas, a filtração à vácuo e o tratamento térmico em forno CVD.

um tratamento térmico por 6 horas em forno tubular tipo *Chemical vapor deposition* (CVD), sob atmosfera de Nitrogênio (N₂) a 155 °C por 1 hora e, em seguida, a 350 °C, com fluxo de 100 sccm. Ambos a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto (PÁEZ JEREZ et al., 2023). O aquecimento é essencial para o processo, permitindo a quebra das ligações S-S do S₈ e a formação dos dirradicais de Enxofre, que, por sua vez, são estabilizados pelas duplas ligações de carbono (RAFIE et al., 2022), e formação de ligações C-S. A **Figura 1** acima ilustra todo o processo de preparação do compósito com ligações C-S.

PREPARO DA TINTA PARA OS CÁTODOS



Figura 2. Etapas presentes no preparo da tinta. São representadas a dissolução dos materiais, o aquecimento, a aplicação em folha de Al, a secagem na estufa e o corte dos cátodos

Inicialmente, adicionou-se N-metil-2-pirrolidona (NMP, *Sigma-Aldrich*) em quatro béqueres distintos e cada um destes foi disposto sobre uma chapa de aquecimento, sendo aquecidos por 30 minutos a 60 °C. Paralelamente, diluiu-se, de modo controlado, Fluoreto de Polivinilideno (PVDF, *Sigma-Aldrich*), em cada um dos recipientes. Completa a dissolução do PVDF, misturou-se às soluções os compósitos (S:AC) de cada uma das proporções, previamente preparados e *Black Pears* (*Cabot*) com a razão de 80:10:10. O resultado foi submetido à agitação magnética em

bancada, por meio do uso de um “peixinho”, por 24 horas na capela sob temperatura ambiente. A tinta finalizada foi, por fim, aplicada sob coletor de corrente de Alumínio (Al) com o uso do *Doctor Blade*, sobre *Film Coating* (*TOB, machine*). A folha de Al permaneceu na chapa por 1 hora até que a tinta estivesse seca e, então, foi transferida para a estufa à vácuo, sendo seca por 12 horas à 60 °C. A partir da folha, os cátodos foram obtidos, cortando-a em discos de 16mm de diâmetro.

MONTAGEM DAS BATERIAS

As baterias foram montadas no interior da *Glove Box* (*TOB, machine*) com atmosfera controlada de Argônio (Ar). Empregou-se, o cátodo de S:AC, separador *Celgard* cortado em discos de 16mm, e eletrólito de carbonato (1 M de LiPF₆ em Carbonato de Fluoroetileno (FEC)/Dimetilcarbonato (DMC)).

TESTES ELETROQUÍMICOS

À priori, foi realizado um teste preliminar em todas as baterias com o objetivo de verificar seu funcionamento, obtendo-se parâmetros como capacidade e eficiência coulombiana iniciais. Para isso, as células foram submetidas a dois ciclos consecutivos de carga e descarga na faixa de 1,7–2,7 V, com densidade de corrente de 50 µA, uma vez que a capacidade inicial da célula é desconhecida e apenas estimável. Ademais, a baixa corrente utilizada minimiza perdas ôhmicas, permitindo uma avaliação mais precisa do desempenho inicial. O equipamento utilizado para os testes eletroquímicos foi o ciclador modelo BCS-815 da BioLogic®.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os testes de verificação empregados nas células permitiram a obtenção de gráficos de Voltagem/Ecell (V) por Capacidade (m.Ah). Com isso, pôde-se analisar o comportamento do primeiro ciclo, bem como o comportamento durante 12 ciclos para cada uma das proporções estudadas. Os resultados são apresentados nas imagens abaixo:

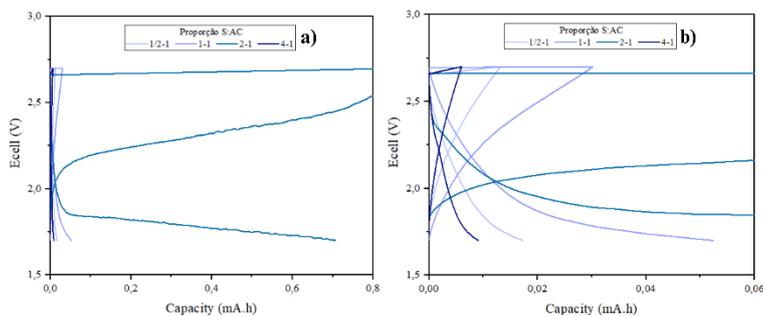


Figura 3. Primeira carga e descarga das baterias com eletrodos em diferentes razões de carvão ativado e S₈. (a) Carga e descarga galvanostática, densidade de corrente de 1C. (b) Comportamento das células com escala aproximada.

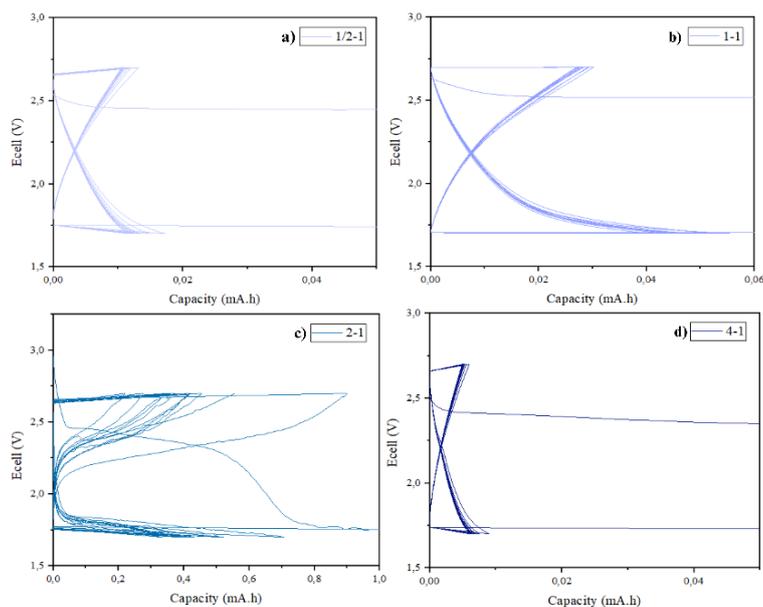


Figura 4. Ciclos de carga e descarga das baterias. (a) Bateria 1/2:1; (b) Bateria 1:1; (c) Bateria 2:1 e (d) Bateria 4:1. De maneira análoga.

Por intermédio da **Figura 5**, nota-se a presença de dois picos principais, intitulados de *D-Band* e *C-band* que correspondem ao carvão ativado presente no cátodo. Assim, o primeiro está relacionado a defeitos estruturais e à desordem no material, surgindo em razão de um modo de respiração em anel para átomos de carbono duplamente ligados (C=C, *sp*²) e indicando a presença de carbono amorfo. Já o segundo pico representa, em oposição, o nível de ordem estrutural, sendo resultado do movimento de flexão no plano de átomos da dupla ligação de carbono.

Em sequência, a espectroscopia também atestou a ausência de picos da ligação C-S, a qual indicaria um acoplamento efetivo do enxofre ao *host* de carvão ativado, essencial para um funcionamento adequado das baterias a base de eletrólitos com solventes orgânicos tipo carbonato. Ademais, também não estão visíveis picos referentes ao S₈ e aos LiPSs localizados entre 200 e 700 cm⁻¹. Esses aspectos indicam uma possível perda acentuada de material ativo durante a síntese, posto que o enxofre não se faz presente em seu estado puro ou em outras ligações. Acredita-

As **Figuras 3** e **4** traduzem um comportamento eletroquímico de grande divergência para com o padrão esperado para baterias de Li-S em comparação com eletrólitos a base de éteres. Esse aspecto pode indicar, por exemplo, a presença de pouco enxofre ativo, e conseqüentemente, morte precoce das baterias. Nota-se que as baterias de proporções 1/2:1; 1:1 e 4:1, demonstram tendências semelhantes, com diferenças especialmente nos valores finais de capacidade. Por outro lado, a bateria 2:1 destaca-se por maiores valores de capacidade, o que nos dá indícios de que essa é a proporção mais adequada para produção dos cátodos.

Para evidenciar as ligações C-S presentes no cátodo sulfurizado, empregou-se a técnica de espectroscopia Raman, que permite a identificação da estrutura química de um material através de picos característicos que correspondem às vibrações das ligações químicas da amostra.

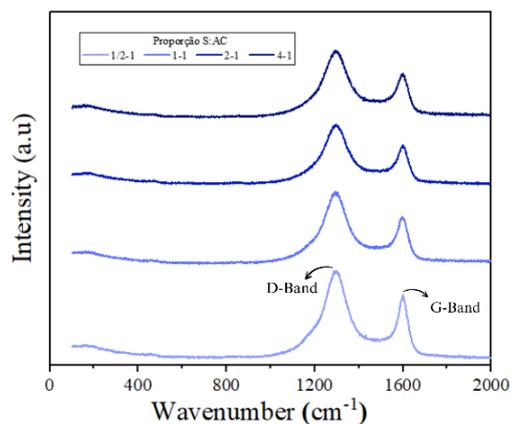


Figura 5. Resultado da técnica de espectroscopia Raman. Para todas as proporções estudadas estão presentes os picos referentes às *D-Band* e *G-Band*, porém não é identificada a presença de enxofre, em qualquer forma.

se que tal perda tenha sido acarretada pelo tratamento térmico em forno CVD a temperaturas muito elevadas, uma vez que uma grande quantidade de enxofre evaporou, permanecendo nas paredes internas do tubo.

CONCLUSÕES:

Em resumo, este estudo teve como foco a síntese em larga escala de eletrodos funcionalizados com enxofre, destinados ao uso em eletrólitos à base de carbonato em baterias de lítio-enxofre (Li-S). Os resultados indicam que o método de síntese empregado não favorece a fixação eficaz do enxofre na matriz de carbono, uma vez que o elemento sublima a aproximadamente 155 °C, enquanto a síntese foi conduzida a 350 °C. Além disso, o desempenho eletroquímico das baterias de Li-S mostrou-se altamente dependente da quantidade de enxofre incorporada ao eletrodo de carbono amorfo e da formação de ligações C-S, as quais não foram evidenciadas pela espectroscopia Raman.

Como perspectiva futura, pretende-se reduzir a temperatura de síntese e desenvolver um ambiente que dificulte a sublimação do enxofre. A razão mássica 2:1 entre enxofre e carvão ativado apresentou o melhor desempenho eletroquímico nos ciclos iniciais, podendo ser mantida nos testes subsequentes, com foco apenas na otimização do processo de síntese. Este trabalho contribui para a orientação de futuros pesquisadores, oferecendo uma abordagem prática para otimizar rotas sintéticas e selecionar condições adequadas na produção de cátodos sulfurizados em larga escala para baterias de Li-S.

BIBLIOGRAFIA

KASSATLY, S. **The Lithium-Ion Battery Industry for Electric Vehicles**. Thesis (S.M.) – Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering, 2010.

GONG, Y. et al. Towards Practical Application of Li-S Battery with High Sulfur Loading and Lean Electrolyte: Will Carbon-Based Hosts Win This Race? **Nano-micro letters**, v. 15, n. 1, 7 jun. 2023.

YUAN, H. et al. A Review of functional binders in lithium-sulfur batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 31, 20p., 2018.

RAFIE, A. et al. A review on the use of carbonate-based electrolytes in Li-S batteries: A comprehensive approach enabling solid-solid direct conversion reaction. **Energy Storage Materials**, v. 50, p. 197–224, set. 2022.

SANTOS, É. A. **Development of activated carbon (AC) electrodes for lithium-sulfur (Li-S) batteries : a scalable proposal = Desenvolvimento de eletrodos a base de carvão ativado (AC) para baterias de lítio-enxofre (Li-S): uma proposta escalável**. Disponível em:

<<https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1253096>>. Acesso em: 1 ago. 2025.

PÁEZ JEREZ, A. L. et al. Novel multicomponent composite with TiO₂/Y₂O₃ as cathode material and interlayer for Li-SPAN batteries cycled at high C-rates. **Electrochimica Acta**, v. 463, p. 142876, 11 jul. 2023.