



Síntese de Compósitos de Enxofre e Carbono Obtido da Celulose para Aplicação em Baterias de Li-S

Philipe S. Santos¹ (PG); Rubens L. F. Filho (PQ)¹; Ana P. C. Teixeira^{1#} (PQ); Rodrigo. L. Lavall^{1*} (PQ)

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 31.270-901. #anapct@ufmg.br, *rodrigo.lavall@qui.ufmg.br

RESUMO

Este trabalho foca no desenvolvimento de compósitos de carbono e enxofre para aplicação em baterias de lítio-enxofre, uma alternativa promissora às baterias de íons de lítio que enfrentam limitações de densidade energética. Foram sintetizados materiais de carbono com alta área superficial (até 2163 m²/g), utilizando celulose como precursor sustentável. A combinação com enxofre resultou em compósitos com até 60% de enxofre em massa, visando superar desafios como a baixa condutividade elétrica do enxofre e a migração de polissulfetos de lítio solúveis para o ânodo da célula. Os resultados iniciais apontam características promissoras para o armazenamento de energia, com análises eletroquímicas em andamento para avaliar o desempenho dos materiais quanto à capacidade específica e estabilidade cíclica.

Palavras-chave: Baterias, Li-S, Compósitos, Biomassa, Carvão, Energia

Introdução

Com os avanços tecnológicos em setores como eletrônicos portáteis, veículos elétricos e geração de energia por fontes renováveis, a demanda por dispositivos eficientes de armazenamento de energia tem crescido significativamente. Nesse cenário, as pesquisas vêm focando na otimização de tecnologias consolidadas, como baterias e supercapacitores (1).

As baterias de íons de lítio se destacam na indústria devido à sua capacidade de armazenamento. No entanto, sua densidade energética tem se mostrado insuficiente para aplicações que exigem maior desempenho. Como alternativa promissora, surgem as baterias de lítio-enxofre (Li-S). O enxofre tem capacidade teórica de 1675 mA·h/g e as baterias de Li-S podem apresentar densidade de energia de até 2600 Wh/kg, com potencial para atender à demanda por dispositivos de alta energia e baixo custo (2). Apesar disso, desafios como a baixa condutividade elétrica do enxofre e a dissolução dos polissulfetos no eletrólito e sua migração até o ânodo comprometem a eficiência coulômbica e a estabilidade cíclica desses sistemas (3).

Uma abordagem recorrente para mitigar tais limitações é o confinamento do enxofre em estruturas porosas condutoras capazes de reter os polissulfetos e reduzir sua migração para o ânodo. Os materiais de carbono porosos, além de fornecerem suporte físico ao enxofre, ajudam a aumentar a condutividade elétrica do sistema, compensando as deficiências intrínsecas do material ativo (4).

A obtenção desses carbonos porosos envolve processos como a carbonização seguida da ativação, que gera estruturas tridimensionais interconectadas por meio da decomposição do esqueleto carbônico na presença de agentes ativadores (5). A carbonização hidrotermal tem se destacado como alternativa sustentável à carbonização térmica convencional, operando em condições mais brandas (até 240 °C) e utilizando apenas água como solvente. Quando combinada à pirólise, essa técnica melhora as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos (6).

Nesse contexto, o presente trabalho dedica-se à síntese de carbonos poros a partir de celulose e ao desenvolvimento de compósitos carbono/enxofre voltados para aplicações em baterias de Li-S.

Experimental

Carbonização Hidrotermal

A massa desejada de celulose microcristalina foi dispersa em água deionizada e a mistura homogeneizada. A suspensão foi transferida para um reator de aço inoxidável com copo de Teflon (250 mL) e tratada a 200°C por 24 h. O produto foi filtrado a vácuo, lavado com água/etanol e seco.

Ativação e Pirólise

A massa desejada do material carbonizado foi misturada com ZnCl₂ (razão 1:4), e a mistura macerada em almofariz de ágata. A pirólise foi realizada em forno tubular sob fluxo de N₂, com aquecimento até 600 ou 700°C. O material foi purificado com HCl 3 mol·L⁻¹ em banho ultrassônico e lavado até pH neutro.

Incorporação de Enxofre

O compósito carbono-enxofre foi preparado por *melt-diffusion*, misturando o material ativado com enxofre elementar em moinho de alta energia (15 min). Após secagem a vácuo (25°C/24h), o sistema foi tratado termicamente em reator selado (N₂) em duas etapas: 155°C e 300°C.

Caracterizações

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados e o teor de enxofre do compósito.

As propriedades texturais dos materiais foram determinadas por análise de isotermas de sorção de nitrogênio a 77 K.



Resultados e Discussão

As curvas de TGA (Figura 1) revelam que os materiais ativados com ZnCl_2 (CHZn600 e CHZn700) exibem maior estabilidade térmica, com perda de massa concentrada em $\sim 600^\circ\text{C}$, enquanto o material apenas carbonizado (CHC) apresenta degradação gradual a partir de 300°C . Este comportamento sugere que a ativação com ZnCl_2 eliminou grupos funcionais voláteis e favoreceu a formação de uma estrutura carbonácea mais ordenada e termicamente resistente, corroborando a eficiência do processo na promoção de estruturas gráficas, embora análises complementares (ex.: XRD, Raman) sejam necessárias para quantificar o grau de grafitação.

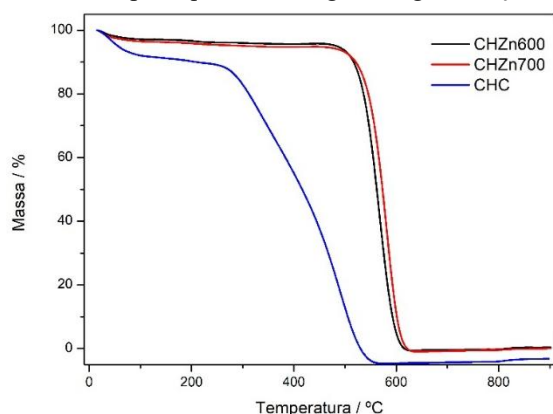


Figura 1. Curvas de Termogravimetria dos materiais de carbono sintetizados.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K (Figura 2) mostraram que os materiais ativados (CHZn600 e CHZn700) possuem alta capacidade de adsorção, apresentando mistura de perfis de isotermas Tipo I e II, característicos de materiais microporosos, com alguma contribuição de meso e macroporos. Em contraste, o material CHC exibiu adsorção insignificante, confirmando sua baixa porosidade. Os parâmetros texturais (Tabela 1) demonstraram que

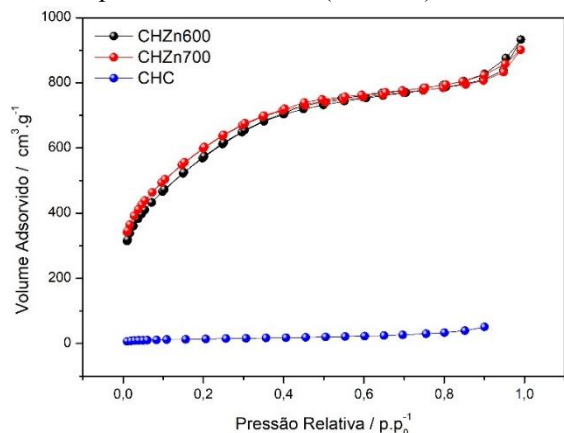


Figura 2. Isotermas de sorção de nitrogênio à 77K para os materiais de carbono sintetizados.

CHZn600 e CHZn700 têm áreas superficiais BET equivalentes (2084 e $2163 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), volumes de poros similares e distribuição de poros comparável, indicando que o aumento da temperatura de ativação não alterou significativamente a porosidade. Essa observação sugere que a otimização da porosidade neste sistema é limitada pelo

precursor ou pelas condições de ativação. Estudos complementares, como o XPS, são necessários para elucidar diferenças sutis entre os materiais.

Tabela 1. Parâmetros texturais obtidos a partir das isotermas de sorção de nitrogênio a 77K, utilizando os modelos matemáticos BET, BJH e t-plot.

Material	Área BET / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Área Micro / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Área Meso / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Volume Total / $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	Volume Micro / $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
CHZn600	2084	1824	289	1.298	0.968
CHZn700	2163	1944	170	1.288	1.006

Cálculos a partir do volume total de poros indicaram uma capacidade teórica de incorporação de enxofre de 60% em ambos os materiais. Como apresentavam porosidade semelhante, apenas o carbono sintetizado a 600°C foi combinado com enxofre. A termogravimetria do composto CHZn600@S revelou uma perda de massa de $\sim 60,3\%$, confirmando o preenchimento dos poros e alinhando-se com o valor estimado. A estrutura microporosa do material sugere uma maior retenção do enxofre.

Conclusões

Concluiu-se com êxito a síntese de materiais carbonáceos de alta área superficial (até $2163 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), utilizando celulose - principal componente de matrizes de biomassa - como precursor sustentável. Desenvolveu-se um composto carbono-enxofre com elevada carga de enxofre (60% em massa), projetado para aplicação em cátodos de baterias de lítio-enxofre. Os resultados preliminares indicam que o material apresenta características promissoras para armazenamento de energia, com estudos eletroquímicos em curso para avaliação quantitativa da capacidade específica, eficiência coulômbica e estabilidade cíclica.

Agradecimentos

MOVER/FUNDEP, CNPq, FAPEMIG, CAPES, CTNANO.

Referências

- (1) R. Sharma; H. Kumar; G. Kumar; S. Sharma; R. Aneja; A.K. Sharma; R. Kumar; P. Kumar, *Chem. Eng. J.* **2023**, *468*, 143706.
- (2) J. Lochala; D. Liu; B. Wu; C. Robinson; J. Xiao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24407–24421.
- (3) Y. Ren; J.-S. Fan; Y.-Z. Fu, *Energy Mater.* **2023**, *3*, 300015.
- (4) R.L. de Freitas Filho; K.S. Santos; R.C.F. Silva; L.C. de Oliveira; I.B. Gomes; F.G. Gandra; L.T. Cardoso; D.D. Justino; P.S. Pinto; A.P. de Carvalho Teixeira; J.P.C. Trigueiro; P.F.R. Ortega; R.L. Lavall; G.G. Silva, *Microporous Mesoporous Mater.* **2025**, *387*, 113530.
- (5) P. Manasa; S. Sambasivam; F. Ran, *J. Energy Storage* **2022**, *54*, 105290.
- (6) M.P. Olszewski; S.A. Nicolae; P.J. Arauzo; M.-M. Titirici; A. Kruse, *J. Clean. Prod.* **2020**, *260*, 121101.