



Avaliação eletroquímica de carbonos nanoporosos derivados de HKUST-1 como material ativo de eletrodos de supercapacitores híbridos

Pedro G. R. Gomes (PG)^{1*}, Gabriel J. P. Tonon (PG)¹, Wallace D. do Pim (PQ)², Muralee Murugesu (PQ)², Garbas A. dos Santos Junior (PQ)¹, e Paulo F. R. Ortega (PQ)¹.

pedro.g.gomes@ufv.br

¹ Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa-MG, Brasil

² University of Ottawa, Department of Chemistry and Biomolecular Sciences, Ottawa, Ontario, K1N 6N5, Canada.

RESUMO

A crescente busca por materiais avançados para supercapacitores motivou a investigação de um derivado carbonáceo da MOF HKUST-1, obtido por sinterização a 800 °C em atmosfera de N₂, em que, após caracterização, foi revelada a formação de Cu₂O com estrutura cúbica e área superficial de 185 m² g⁻¹. O material foi testado como eletrodo de supercapacitores híbridos, utilizando 2 eletrólitos baseados em H₂SO₄, um deles com a presença de íons Fe²⁺, visando minimizar a lixiviação e melhorar a estabilidade. Através dos ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática observou-se expressivos valores de capacidade específica (215,2 mA h g⁻¹), de densidade de energia (105,6 W h kg⁻¹), e de densidade de potência (2,45 kW kg⁻¹) com 0,5 mol L⁻¹ de FeSO₄, a 5 A g⁻¹. Esses valores evidenciam a formação de um complexo entre íons Fe³⁺ e o cobre do material ativo do eletrodo, e o posiciona entre os materiais promissores para o desenvolvimento tecnológico em eletroquímica.

Palavras-chave: Redes metalorgânicas, HKUST-1, Supercapacitores.

Introdução

Supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia que se destacam por sua elevada densidade de potência e longa vida útil, o que os faz serem capazes de complementar ou até substituir baterias convencionais. A busca por novos materiais de alto desempenho para eletrodos tem impulsionado o uso de precursores derivados de estruturas metal-orgânicas (MOFs) [1], que, após processos de sinterização, originam materiais carbonáceos com elevada área superficial e alta condutividade elétrica, além de conter, adsorvidas em sua superfície, espécies metálicas capazes de atuar em processos de oxirredução [2]. Neste estudo, investigou-se a carbonização da HKUST-1, uma MOF contendo centros metálicos de Cu²⁺, sob atmosfera inerte, com o objetivo de avaliar a viabilidade eletroquímica de sua aplicação em supercapacitores híbridos. O desempenho foi analisado em meio ácido e na presença de Fe²⁺, visando minimizar a lixiviação das espécies de cobre do eletrodo através do acoplamento redox Fe-Cu [3].

Experimental

Síntese da HKUST-1.

A síntese da HKUST-1 foi realizada através da moagem assistida por líquido, em um moinho de bolas, com a adição de 143,8 mg de acetato cuproso [Cu(OAc)], 100,9 mg de ácido trimésico, e 60 mL

de etanol a um recipiente de aço inox, onde foram moídos por duas vezes de 5 minutos a 30 Hz. Após a reação, o sólido formado foi imerso por 3 vezes em acetona por 24 horas e seco ao ar.

Sinterização da HKUST-1 em atmosfera de N₂.

O material sintetizado foi então submetido ao tratamento térmico em forno tubular. Inicialmente, realizou-se uma etapa de desidratação a 120 °C, seguida da sinterização sob fluxo contínuo de nitrogênio (N₂) a 800 °C. O objetivo foi a obtenção de um material carbonáceo contendo fases de cobre dispersas e adsorvidas na superfície.

Etapas de caracterização do material obtido.

A caracterização do material obtido foi conduzida por técnicas de difração de raios X (DRX), empregada para identificação das fases cristalinas presentes; microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizada para avaliação morfológica; e análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, empregada para a determinação da área superficial específica do material.

Análises de desempenho eletroquímico.

As investigações eletroquímicas foram realizadas utilizando um eletrodo de trabalho formado pela deposição de uma pasta, composta por 16 mg do material ativo, 2 mg de PVDF, e 2 mg de nanotubos de carbono, suspensos em 400 µL de n-metil-2-pirrolidona, sobre um disco de feltro calcinado.



Foram empregados o eletrodo de trabalho, um disco de grafite como contraeletrodo, e um eletrodo de referência de Ag/AgCl | KCl (3,5 mol L⁻¹) na montagem em uma célula do tipo Swagelok.

Os experimentos foram conduzidos sob dois diferentes eletrólitos: (1) solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄; e (2) solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,5 mol L⁻¹ de FeSO₄.

As medidas eletroquímicas foram realizadas por voltametria cíclica, com velocidades de varredura entre 2,5 e 50 mV s⁻¹, e pela técnica de carga/descarga galvanostática, utilizando densidades de corrente no intervalo de 5 a 25 A g⁻¹.

Resultados e Discussão

A análise por difração de raios X (DRX) confirmou a formação da fase cristalina de Cu₂O, com estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial Pn $\bar{3}$ m, de acordo com o padrão cristalográfico JCPDS 05-0667 (**Figura 1a**). O diâmetro médio dos cristallitos foi estimado em 22 nm, com base na equação de Scherrer aplicada ao pico mais intenso, correspondente ao plano cristalográfico (111). Através do MEV, exibido na **Figura 1b**, observou-se a formação de aglomerados homogêneos de particulados nanométricos. E a análise de adsorção/dessorção de N₂ revelou, através do modelo de BET, uma área superficial específica de 185 m² g⁻¹.

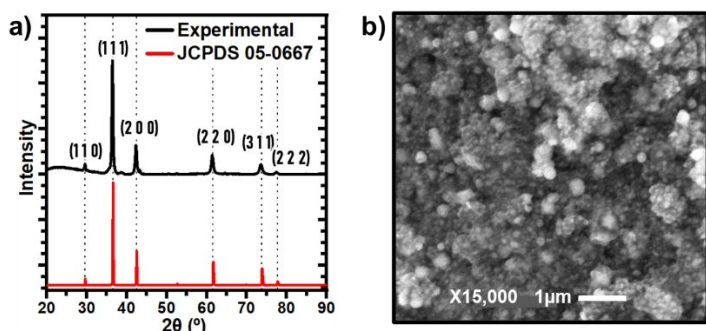
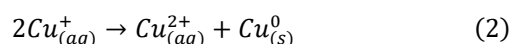
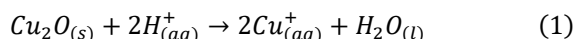
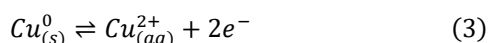


Figura 1. a) Difratoograma evidenciando a formação de Cu₂O; **b)** Microscopia eletrônica de varredura exibindo a morfologia obtida.

As espécies Cu₂O presentes no compósito contribuem para o armazenamento de energia através das reações redox. Em eletrólito ácido, Cu₂O é instável e libera Cu⁺ em solução, que se desproporciona gerando as espécies Cu²⁺ e Cu⁰ de acordo com as equações (1) e (2).



Os ensaios de carga/descarga galvanostática (**Figura 2a**) evidenciaram a presença de platôs característicos de processos faradaicos, atribuídos à reação de eletrodeposição de Cu⁰ na interface da matriz de carbono, de acordo com a equação (3).



Em eletrólito ácido, o material apresentou capacidade específica de 48,5 mA h g⁻¹ sob densidade de corrente de 5 A g⁻¹, com retenção de capacidade variando entre 70% e 75% a cada duplicação sucessiva da corrente (**Figura 2b**). Entretanto, a estabilidade cíclica dos eletrodos contendo Cu₂O é baixa, restando apenas 10,1% de sua capacidade inicial após 1000 ciclos. Para minimizar esse efeito, o

eletrólito foi acrescido de íons Fe²⁺ (0,5 mol L⁻¹), que promoveram um aumento expressivo da capacidade específica para 215,2 mA h g⁻¹, devido à transferência de elétrons do par Fe²⁺/Fe³⁺. Além disso, a estabilidade cíclica aumentou, restando, após 1000 ciclos, 58,0% da capacidade inicial, conforme exibe a **Figura 2c**.

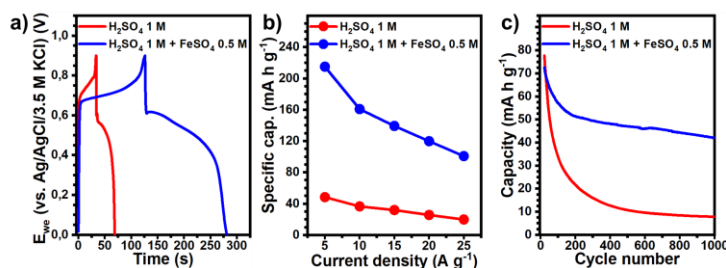
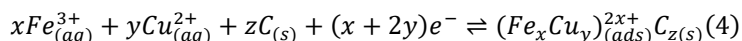


Figura 2. (a) Curvas de carga/descarga galvanostática a 5 A g⁻¹, **(b)** variação da capacidade específica em função da densidade de corrente, e **(c)** retenção da capacidade ao longo de 5000 ciclos sob densidade de corrente de 10 A g⁻¹, nos 2 eletrólitos analisados.

A adição de íons Fe²⁺ também resultou no aumento da densidade de energia da célula, que elevou-se de 21,65 W h kg⁻¹ (1M H₂SO₄), para 105,55 W h kg⁻¹. A melhora do desempenho da célula é devido às reações entre as espécies de Cu²⁺ e Fe³⁺, esta última gerada durante a etapa de oxidação do eletrodo, de acordo com a equação (4).



Essa reação diminui a concentração de Cu²⁺ no eletrólito, deslocando o equilíbrio para a formação da espécie complexa (Fe_xCu_y)^{2x+}_(ads) adsorvida na interface do carbono e, consequentemente, diminuindo a lixiviação.

Conclusões

A sinterização da HKUST-1 em atmosfera inerte resultou em um composto carbonáceo que, além de possuir elevada área superficial e alta condutividade elétrica, o que favorece a formação eficaz da dupla camada elétrica, conta com fases de Cu₂O, fonte de espécies redox ativas, dispersas em sua superfície, contribuindo para uma alta capacidade de armazenamento. Além disso, com a complexação dos íons Fe³⁺, fornecidos pelo eletrólito, com os íons Cu²⁺, provenientes do eletrodo, foi observado um aumento da capacidade específica e uma diminuição na lixiviação dos íons cobre. Esses resultados reforçam a viabilidade do uso de MOFs como precursores de materiais ativos, especialmente quando combinados a estratégias de modificação eletrolítica, posicionando o material analisado entre os candidatos promissores para aplicações em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia de alta eficiência.

Agradecimentos

FAPEMIG (RED-00045-23); FAPEMIG (APQ-01313-24)

Referências

1. Y. Wang, Y. Liu, H. Wang, W. Liu, Y. Li, J. Zhang, ... & J. Yang. *ACS Applied Energy Materials*, **2019**, 2(3), 2063-2071.
2. M. Lan, X. Wang, R. Zhao, M. Dong, L. Fang, & L. Wang. *Journal of Alloys and Compounds*, **2020**, 821, 153546.
3. Q. Li, K. Li, C. Sun, & Y. Li. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2007**, 611(1-2), 43-50.