

Utilização de fibras de carbono activadas e carvões activados produzidos a partir de resíduos industriais como super-condensadores

J. Valente Nabais*, J. Teixeira, I. Almeida, P.J.M. Carrott, M.M.L.R. Carrott
*Universidade de Évora, Departamento de Química e Centro de Química de Évora,
Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora, Portugal. *jvn@uevora.pt*

A concepção e caracterização de materiais com potencial tecnológico para serem utilizados como eléctrodos em super-condensadores electroquímicos ^[1], dispositivos de armazenamento de energia eléctrica, constituem hoje grandes desafios na investigação e desenvolvimento nesta área. O conhecimento das propriedades físicas, químicas e electroquímicas dos materiais determinam o seu potencial de aplicação nesta área, quer os super-condensadores funcionem de um modo predominantemente capacitivo, quer de um modo pseudo-capacitivo ^[2,3].

No trabalho apresentado foram utilizados materiais de carbono preparados em laboratório na forma de monólitos sem o recurso a aglomerantes, designadamente fibras de carbono activadas (ACF) e carvões activados (AC) de origem distinta. As ACF (amostras F920, F932, F993) foram produzidas a partir de uma fibra acrílica comercial pela activação do dióxido de carbono a 900°C durante tempos variados por forma a obter diferentes graus de queima, indicados na designação das amostras, os detalhes experimentais podem ser consultados na referência ^[4]. Por sua vez, os AC foram produzidos a partir de endocarpo de café por activação com dióxido de carbono a 700°C (C710, C728) e a 800°C (C823, C840, C863) e ainda pela activação do KOH (AQ62, AQ605) (ver detalhes experimentais em ^[5]).

As características químicas, estruturais e texturais diferem bastante entre si, para as amostras de carvões activados as áreas aparentes BET (A_{BET}) situam-se entre 585 e 1038 m²g⁻¹ e os volumes microporosos totais (V_s) entre 0.28 e 0.46 cm³g⁻¹ enquanto que para as fibras de carbono activadas os valores estão situados entre 89 e 633 m²g⁻¹ e entre 0.04 e 0.30 cm³g⁻¹, para A_{BET} e V_s , respectivamente. Relativamente às dimensões das microcristalites, a largura média (L_a) localiza-se nos limites 2-4 nm tanto para amostras AC como para as amostras ACF, enquanto que a altura média (L_c) é 1-12 nm para as amostras de AC e 1-2 nm para as ACF. Ao efectuar a análise elementar das amostras, podemos notar que as percentagens de azoto são de 4-10 wt% para as amostras de ACF e 2-3 wt% para de AC, por outro lado, as percentagens de oxigénio são 10-16 e 5-9 wt% para as amostras de AC e ACF, respectivamente. A avaliação do desempenho dos materiais como material de eléctrodo para super-condensadores é efectuada através da sua caracterização electroquímica em meio aquoso, recorrendo a voltametria cíclica, espectroscopia de impedância electroquímica, cronopotenciometria e cronoamperometria.

As informações qualitativas recolhidas e os valores de capacitância específica obtidos indicam que as amostras C823, C840 e C863 apresentam os valores mais elevados, 149, 176 e 167 F/g, respectivamente. Enquanto que os valores mais baixos de capacitância específica são obtidos com as amostras F920, F932 e F993 com valores de 16, 4, 0.1 F/g, respectivamente. Para as amostras de AC activados com KOH, foram também obtidos valores de capacitância específica aceitáveis, designadamente 35 F/g para AQ605 e 14 F/g para AQ62. De referir que todos os valores foram determinados com velocidade de varrimento de 1 mVs⁻¹ e potencial de 0.5 V (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Apesar destas diferenças observa-se que a capacitância específica aumenta com o aumento de A_{BET} e V_s , independentemente do material em questão, o que indica que as

características texturais são um dos factores determinantes no desempenho dos. Outro factor de relevo é o teor em oxigénio das amostras. Neste caso podemos verificar que a capacitância é maior nas amostras com maior teor de oxigénio, nomeadamente as amostras de AC.

Em relação aos valores médios das áreas das microcristalites, L_c e L_a , podemos observar que para as amostras com áreas maiores temos valores de capacitância específica relativamente mais elevados que pode estar relacionada com a acumulação de carga nas estruturas aromáticas mais densas.

Na gama de potencial aplicada (0.1-0.9V) e com os electrólitos utilizados, os voltamogramas cíclicos obtidos não apresentam uma forma completamente “rectangular”, sendo que os valores de intensidade dos dois ramos só são simétricos entre si, no domínio de potencial mais positivo do intervalo considerado. O ramo anódico, numa região central de *ca.* de 500 mV de extensão, apresenta um declive praticamente nulo, mas o ramo catódico só imita esta característica numa região mais restrita. Para potenciais mais positivos que 0.5 V, o declive deste ramo é muito pequeno e a partir deste limite, aumenta. Estas características sugerem que os materiais testados, nas referidas soluções electrolíticas, são potencialmente mais eficazes como ânodos de super-condensadores do que como cátodos.

A validação dos resultados obtidos por voltametria cíclica foi realizada, recorrendo a outros métodos electroquímicos já citados. Nos traçados de Nyquist, correspondentemente obtidos a um potencial de 0.5 V por espectroscopia de impedância electroquímica, observam-se semicírculos na região de frequências mais elevadas, enquanto que na região de frequências menores os espectros assumem uma forma linear, praticamente perpendicular ao eixo das abcissas. Os semicírculos são normalmente associados, ao desenvolvimento de fenómenos resistivos na interface eléctrodo/solução e o ramo linear do espectro na região de baixas frequências, associado a fenómenos capacitivos ^[6]. Tomando em consideração, como é comum, os valores de impedância imaginária desta parte do espectro, verificou-se que os valores de capacitância específica correspondentemente obtidos são congruentes, com os dos outros métodos electroquímicos.

Agradecimentos

Agradecemos à Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portugal) e ao Fundo Europeu para o Desenvolvimento Regional (FEDER).

Referências

- [1] B.E. Conway, in *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999
- [2] R.Kötz, M.Carlen, Hill, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483-2498.
- [3] M.J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Murallón, D. Carzola-Amorós, A. Lineares-Solano, *Carbon* 44 (2006)-2642-2651.
- [4] P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Pajares, Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres, *Carbon* 39 (2001) 1543-1555.
- [5] J.M.V. Nabais, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, V. Luz, A. Ortiz, Production and characterisation of activated carbons made from coffee industry residues, *Carbon 2006 Extended Abstract* (2006) 181-185.
- [6] W.Chen,T.Wen,H.Teng, Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 641-649