

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

Luan Teixeira Cardoso

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE  
BASEADAS EM COMPÓSITOS DE ENXOFRE COM MATERIAIS DE CARBONO  
POROSOS**

**Belo Horizonte**  
**2025**

Luan Teixeira Cardoso

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE  
BASEADAS EM COMPÓSITOS DE ENXOFRE COM MATERIAIS DE CARBONO  
POROSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Rodrigo Lassarote Lavall

**Belo Horizonte**

**2025**

Ficha Catalográfica

C268d  
2025  
D  
Cardoso, Luan Teixeira.  
Desenvolvimento e otimização de baterias de lítio-enxofre baseadas em compósitos de enxofre com materiais de carbono porosos [manuscrito] / Luan Teixeira Cardoso. 2025.  
109 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Rodrigo Lassarote Lavall.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 99-109.

1. Físico-química – Teses. 2. Eletroquímica – Teses. 3. Baterias de lítio – Teses. 4. Enxofre – Teses. 5. Polieletrólitos – Teses. I. Lavall, Rodrigo Lassarote, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEx



**"DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE BASEADAS EM  
COMPÓSITOS DE ENXOFRE COM MATERIAIS DE CARBONO POROSOS"**

**Luan Teixeira Cardoso**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall - Orientador  
UFMG

Prof. Cinthia de Castro Oliveira  
UFMG

Prof. Tulio Matencio  
UFMG

Belo Horizonte, 28 de março de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 01/04/2025, às 00:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Cinthia de Castro Oliveira, Coordenador(a)**, em 01/04/2025, às 10:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Professor do Magistério Superior**, em 01/04/2025, às 16:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4069888** e o código CRC **53551034**.

---

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a meus pais, Milton e Cléa, por terem pavimentado o caminho que eu venho trilhando e por não me deixarem esquecer o significado de lar. A minha irmã, por estar sempre disposta a ouvir, aconselhar e me aguentar. Amo vocês demais.

Agradeço ao Rodrigo, por ter me orientado durante este período. Aprendi muito como profissional, pesquisador e pessoa. Mesmo nos momentos de correria você sempre foi atencioso e esteve disposto a ajudar.

Ao pessoal do 133 (ou Batcaverna), em especial o Victor, Sarah, Maria e Philipe, sou imensamente grato por terem me acolhido e fazerem o cotidiano ser mais leve. Vou estar sempre disposto a ouvir a gritaria de todos quando entrar no laboratório às 9 da manhã de uma segunda-feira. Agradeço também o professor João Paulo, pela cumplicidade e por ajudar sempre no laboratório.

A Dani e Fer, agradeço por terem me ensinado praticamente tudo no laboratório. Vocês doutrinaram um eletroquímico com sucesso. E mesmo com os trancos e barrancos diários, foi fácil trabalhar com vocês. Também não posso deixar de agradecer pela amizade e pela convivência, vocês são ótimas.

Ao pessoal do GruTAm, agradeço imensamente pelo acolhimento, pela amizade e por toda ajuda, fui muito feliz como agregado. O suporte do laboratório foi imprescindível para a realização dos experimentos deste trabalho. Agradeço a colaboração da profa. Ana Paula de C. Teixeira na síntese, incorporação de enxofre e caracterizações dos materiais de carbono.

Às pessoas que sempre estiveram do meu lado diariamente durante esse período, Luma, PC, Inglidy e Mari, não tenho palavras para descrever a importância que tiveram para a realização deste trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer aos órgãos de fomento FUNDEP, FAPEMIG e CNPq por possibilitarem a produção dessa pesquisa.

Se alguém por mim perguntar  
Diga que eu só vou voltar  
Depois que me encontrar

**Cartola**

## RESUMO

As baterias de lítio-enxofre são dispositivos de armazenamento de energia promissores para diversas aplicações comerciais, especialmente no setor automotivo, tendo em vista as altas densidade de energia e capacidade teórica. No entanto, problemas cruciais como o *shuttle effect*, que promovem a perda irreversível de material ativo e passivação do ânodo, ainda impedem uma produção em larga escala desse tipo de bateria. Dessa forma, neste trabalho foram propostos materiais para cátodos baseados em síntese *solvent-free* que buscassem mitigar as adversidades relacionadas a vida útil dos dispositivos de Li-S e fossem ambientalmente favoráveis. Também foi feito estudo sistemático das configurações desse tipo de sistema para determinar a que proporcionasse a construção de células de Li-S com melhor desempenho eletroquímico. Por fim, foi produzido um eletrólito polimérico gel para aplicação nesse tipo de bateria. Os resultados obtidos para os materiais sintetizados demonstraram o impacto do grau de incorporação de enxofre no desempenho eletroquímico. O material incorporado em proporção mássica 1:1 de enxofre/carbono exibiu capacidades de 797 e 309 mAh g<sup>-1</sup> sob taxas de 0,1C e 2C, respectivamente. Já o material incorporado em proporção mássica 2:1 apresentou capacidades de 541 e 114 mAh g<sup>-1</sup> sob as mesmas densidades de corrente. Isso mostra que a saturação do hospedeiro de carbono com enxofre não é a estratégia ideal para se alcançar altos valores. Quanto ao processo de otimização das baterias, constatou-se que a produção de cátodos por espalhamento, emprego de *coin cell* e uso de coletor de corrente revestido com carbono foram determinantes para se atingir um desempenho eletroquímico satisfatório. Já o eletrólito polimérico gel estudado neste trabalho foi produzido a partir de um poli (líquido iônico), líquido iônico e sal de lítio. Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica sob diferentes temperaturas mostraram condutividades iônicas de 8,6 mS cm<sup>-1</sup> a 105 °C e 2,2 mS cm<sup>-1</sup> a 35 °C. A janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito avaliada por voltametria linear foi de 2,35 V, ampla o suficiente para aplicação em baterias de lítio-enxofre.

**Palavras-chave:** bateria de Li-S; carbono poroso; método livre de solvente; otimização de baterias; eletrólito polimérico gel.

## ABSTRACT

Lithium-sulfur batteries are promising energy storage devices for various commercial applications, especially in the automotive sector, given their high theoretical energy density and capacity. However, crucial problems such as the shuttle effect, which promote the irreversible loss of active material and anode passivation, still prevent large-scale production of this type of battery. Therefore, in this work, materials for cathodes based on a solvent-free synthesis were proposed, that sought to mitigate the adversities related to the durability of Li-S devices and were environmentally friendly. A systematic study of the configurations of this type of system was also carried out to determine the one that would provide the construction of Li-S cells with the best electrochemical performance. Finally, a gel polymer electrolyte was produced for application in these batteries. The results obtained for the synthesized materials demonstrated the impact of the degree of sulfur incorporation on the electrochemical performance. The material incorporated in a 1:1 sulfur/carbon mass ratio exhibited capacities of 797 and 309 mAh g<sup>-1</sup> under rates of 0.1C and 2C, respectively. The material incorporated in a 2:1 mass ratio presented capacities of 541 and 114 mAh g<sup>-1</sup> under the same current densities. This shows that saturating the carbon host with sulfur is not the ideal strategy to achieve high values. Regarding the battery optimization process, it was found that the production of cathodes by spreading, the use of coin cells and the use of a carbon-coated current collector were decisive in achieving satisfactory electrochemical performance. The gel polymer electrolyte studied in this work was produced from a poly (ionic liquid), ionic liquid and lithium salt. Electrochemical impedance spectroscopy tests under different temperatures showed ionic conductivities of 8.6 mS cm<sup>-1</sup> at 105 °C and 2.2 mS cm<sup>-1</sup> at 35 °C. The electrochemical stability window of the electrolyte evaluated by linear sweep voltammetry was 2.35 V, wide enough for application in lithium-sulfur batteries.

**Keywords:** lithium-sulfur battery; porous carbon; solvent-free method; battery optimization; gel polymer electrolyte.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Ragone demonstrando a densidade de energia e densidade de corrente de diferentes sistemas eletroquímicos. Adaptado de CAI e colaboradores (17). .....	19
Figura 2. Etapas dos processos de carga e descarga de uma bateria de lítio-enxofre. Adaptado de (27). .....	22
Figura 3. Esquema ilustrativo do shuttle effect. Adaptado de (33). .....	23
Figura 4. Etapas da metodologia solvent-free para síntese de carbono mesoporoso. ....	28
Figura 5. Monômeros de PEO (a), PVDF-HFP (b) e PDADMATFSI (c). Adaptado de (13). .....	30
Figura 6. Estrutura básica de um polication (a) e poliânion (b). Adaptado de (80). .....	31
Figura 7. Representação esquemática do preparo de cátodos via <i>casting</i> . .....	34
Figura 8. Representação esquemática da produção de cátodos via espalhamento. ....	35
Figura 9. Esquema dos componentes da célula T. Adaptado de (81). .....	36
Figura 10. Representação esquemática dos componentes de uma coin cell. Adaptado de (82). .....	37
Figura 11. Representação das etapas de síntese do carbono mesoporoso via mecanoquímica. ....	38
Figura 12. Representação esquemática das etapas do processo de incorporação. ....	39
Figura 13. Poli (líquido iônico) PDADMATFSI, após a troca iônica e secagem. ....	40
Figura 14. Circuito equivalente aplicado para as modelagens dos dados de EIE. ....	46
Figura 15. Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> (a) e distribuição de poros obtido pelo método BJH (b) para os materiais selecionados. ....	49
Figura 16. Espectros Raman do enxofre elementar, CMT e CMT-S. ....	51
Figura 17. Difractogramas de raios X do enxofre elementar, CMT e CMT-S. ....	52
Figura 18. Curvas termogravimétricas do enxofre elementar, CMT e CMT-S (a) e curva dTG dos mesmos materiais (b). ....	53
Figura 19. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de CMT (a, b, c) e CMT-S (d, e, f, g), assim como o mapeamento EDS de CMT-S do carbono (h) e enxofre (i). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de CMT (j, k l). .....	54
Figura 20. Foto da célula T usada na construção das baterias de Li-S (a). Eletrodos gotejados pelo slurry produzido pela metodologia 1 (b) e filme e eletrodo produzido pela metodologia 2 (c). .....	56
Figura 21. Curvas de carga e descarga galvanostáticas e voltamogramas cíclicos obtidas de células contendo cátodo produzido pela metodologia 1 (a, c) e metodologia 2 (b, d). .....	57
Figura 22. Capacidades específicas sob diferentes densidades de corrente em função do número de ciclos para as metodologias 1 (a) e 2 (b). .....	58

Figura 23. Ensaio de estabilidade cíclica por 500 ciclos a 0,5C para o dispositivo que empregou a metodologia 1 (a) e metodologia 2 (b). .....	59
Figura 24. Diagramas de Nyquist referentes aos dispositivos que empregaram a metodologia 1 e 2, sob faixa de potencial de 2,1 V (a), 2,2 V (b) e 2,3 V (c). Circuito equivalente utilizado nas simulações (d). .....	62
Figura 25. Fotografia da célula do tipo moeda ou botão (coin cell): componentes (esquerda) e célula fechada (direita). .....	63
Figura 26. Curvas de carga e descarga galvanostáticas (segundo ciclo de cada taxa C) e voltamogramas cíclicos obtidas de células do tipo T (a, c) e do tipo moeda (b, d). .....	64
Figura 27. Eletrólito do sistema 1 após ser submetido aos testes de carga e descarga galvanostática e voltametria cíclica. ....	67
Figura 28. Capacidades específicas sob diferentes densidades de corrente em função do número de ciclos para os sistemas 1 (a) e 2 (b). .....	68
Figura 29. Ensaio de estabilidade cíclica por 500 ciclos a 0,5C para os dispositivos que empregaram o sistema 1 (a) e sistema 2 (b). .....	69
Figura 30. Diagramas de Nyquist referentes aos sistemas 1 e 2, referentes às faixas de 2,1 V (a), 2,2 V (b) e 2,3 V (c). .....	70
Figura 31. Filme espalhado sob coletor 1 (a) e coletor 2 (b). .....	71
Figura 32. Curvas de carga e descarga galvanostáticas (segundo ciclo de cada taxa C) e voltamogramas cíclicos obtidas de células utilizando coletor de alumínio (a, c) e coletor de alumínio revestido de carbono (b, d). .....	72
Figura 33. Capacidades específicas sob diferentes densidades de corrente em função do número de ciclos para os dispositivos que empregaram o coletor 1 (a) e 2 (b). .....	73
Figura 34. Ensaio de estabilidade cíclica por 500 ciclos a 0,5C para os dispositivos que empregaram o coletor 1 (a) e coletor 2 (b). .....	73
Figura 35. Diagramas de Nyquist referentes aos dispositivos que empregaram o coletor 1 e 2, referentes às faixas de potencial 2,1 V (a), 2,2 V (b) e 2,3 V (c). .....	75
Figura 36. Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> de CMR, CMR-S1 (a) e CMR-S2 (b); distribuição de poros obtido pelo método BJH (c). .....	77
Figura 37. Espectros Raman do enxofre elementar, CMR, CMR-S1 e CMR-S2. ....	79
Figura 38. Difractogramas de raios X do enxofre elementar, CMR, CMR-S1 e CMR-S2. ....	80
Figura 39. Curvas termogravimétricas do enxofre elementar, CMR, CMR-S1 e CMR-S2. ....	81
Figura 40. Curvas dTG do enxofre elementar, CMR, CMR-S1 e CMR-S2. ....	82
Figura 41. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de CMR (a, b, c), CMR-S1 (d, e, f, m) e CMR-S2 (g, h, i, p); imagens de microscopia eletrônica de transmissão de CMR (j, k, l); mapeamento EDS para CMR-S1 relativo ao carbono (n) e enxofre (o) e CMR-S2 relativo ao carbono (q) e enxofre (r). .....	84

Figura 42. Curvas de carga e descarga galvanostáticas e voltamogramas cíclicos obtidas de células contendo cátodo produzido por CMR-S1 (a, c) e CMR-S2 (b, d). .....	85
Figura 43. Valores de $\Delta E$ em função da taxa C aplicada para os materiais CMR-S1 e CMR-S2. ....	87
Figura 44. Capacidades específicas sob diferentes densidades de corrente em função do número de ciclos para os materiais CMR-S1 (a) e CMR-S2 (b). ....	88
Figura 45. Ensaio de estabilidade cíclica por 500 ciclos a 0,5C para os dispositivos que empregaram o CMR-S1 (a) e CMR-S2 (b). ....	89
Figura 46. Diagramas de Nyquist referentes aos dispositivos que empregaram o CMR-S1 e CMR-S2 sob faixa de 2,1 V (a), 2,2 V (b) e 2,3 V (c). ....	91
Figura 47. Espectro no infravermelho do poli (líquido iônico) sintetizado (a) e sua ampliação (b). ....	93
Figura 48. Plot de Arrhenius das condutividades iônicas para o eletrólito sintetizado. ....	95
Figura 49. Voltamogramas lineares do eletrólito sintetizado. ....	95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Parâmetros texturais dos materiais CMT e CMT-S obtidos por fisissorção de nitrogênio e composição química obtida por análise elementar.....	48
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros texturais dos materiais CMR e CMR-S1 e CMR-S2 obtidos por fisissorção de nitrogênio e composição química obtida por análise elementar.....	77
<b>Tabela 3:</b> Condutividade iônica do eletrólito gel a diferentes temperaturas.....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS

ATR-FTIR - Espectroscopia no infravermelho por meio de reflexão total atenuada

BET – Área superficial (Brunett-Emmer-Teller)

BJH – Análise de Barret, Joyer, Halenda

CGCD – Ciclagem galvanostática de carga e descarga

DRX – Difração de raios X

DTG – Derivada da curva TG

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

EPG – Eletrólito polimérico gel

IUPAC – União Internacional da Química Pura e Aplicada

IV – Infravermelho

LiPS – Polissulfetos de lítio

LI – Líquido iônico

LSB – Bateria de lítio-enxofre

LSV – Voltametria de varredura linear

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

[MPPY][TFSI] – Bis (trifluorometilsulfonil)imideto de 1-metil-3-propil-pirolidínio

PIL – Poli (líquido iônico)

PVdF – Poli (fluoreto de vinilideno)

TG – Análise termogravimetria

VC – Voltametria cíclica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1	BATERIAS .....	19
3.1.1	Baterias de lítio-enxofre .....	21
3.2	CARBONOS POROSOS.....	26
3.2.1	Síntese de carbonos porosos pelo método <i>soft-template</i> .....	27
3.3	ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS (EPGS) E SUAS APLICAÇÕES EM BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE.....	29
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
4.1	MATERIAIS E REAGENTES .....	33
4.2	CONSTRUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE BATERIAS DE LÍTIO- ENXOFRE.....	33
4.2.1	Produção de cátodos via <i>casting</i> (metodologia 1).....	33
4.2.2	Produção de cátodos via espalhamento (metodologia 2) .....	34
4.2.3	Montagem de baterias utilizando célula do tipo T (sistema 1).....	35
4.2.4	Montagem de baterias empregando <i>coin cells</i> (sistema 2) .....	36
4.2.5	Utilização de alumínio revestido com carbono como coletor de corrente .....	37
4.3	SÍNTESE DE CARBONO MESOPOROSO A PARTIR DE MÉTODO <i>SOLVENT-FREE</i> .....	37
4.4	INCORPORAÇÃO DE ENXOFRE E MONTAGEM DE CÉLULAS.....	38
4.5	PRODUÇÃO DO POLI (LÍQUIDO IÔNICO) .....	39
4.6	PREPARO DO ELETRÓLITO IONOGELO.....	40
4.7	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS DE CARBONO E COMPÓSITOS CARBONO-ENXOFRE .....	40
4.7.1	Fisissorção de gases (N <sub>2</sub> ) .....	41
4.7.2	Análise elementar (CHNOS) .....	41

4.7.3	Espectroscopia Raman .....	42
4.7.4	Difração de raios X de pó (DRX).....	42
4.7.5	Análise termogravimétrica.....	42
4.7.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	43
4.7.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	43
4.8	<b>CARACTERIZAÇÃO DO IONOGELO</b> .....	43
4.8.1	Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-FTIR) .....	43
4.8.2	Voltametria de varredura linear (LSV).....	44
4.8.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	44
4.9	<b>CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE</b> .....	44
4.9.1	Ciclagem galvanostática de carga e descarga (CGCD).....	45
4.9.2	Voltametria cíclica (VC).....	45
4.9.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
5.1	<b>CONSTRUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DAS CÉLULAS DE LI-S</b> .....	48
5.1.1	Caracterização morfológicas e texturais dos materiais .....	48
5.1.2	Desenvolvimento de células de Li-S: avaliação da metodologia de produção dos cátodos .....	55
5.1.3	Alteração do tipo de célula utilizado .....	63
5.1.4	Alteração do coletor de corrente .....	71
5.2	<b>DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE POR METODOLOGIA OTIMIZADA EMPREGANDO CARBONO MESOPOROSO INCORPORADO COM ENXOFRE SINTETIZADO A PARTIR DE RESORCINOL</b> .....	76
5.2.1	Caracterização morfológica e textural do carbono sintetizado e do material incorporado com enxofre .....	76
5.2.2	Caracterização eletroquímica das células de Li-S preparadas com os cátodos obtidos a partir dos materiais sintetizados .....	84
5.3	<b>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO GEL PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE</b> .....	92
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>97</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial vem sendo um tema cada vez mais discutido entre o meio acadêmico, político e industrial. Buscar formas inovadoras de gerar e armazenar energia são estratégias cruciais para o desenvolvimento dos países, como o Brasil, principalmente levando em consideração a necessidade de as tecnologias serem mais ambientalmente favoráveis. Como foi estabelecido na COP29, conferência regida pela Organização das Nações Unidas em 2024, o Brasil assumiu o compromisso de reduzir em 67% as emissões de gases de efeito estufa até 2035, o que está alinhado a meta definida mundialmente de limitar o aumento da temperatura média do planeta a 1,5 °C (1). Ademais, no evento também foi acordado triplicar o orçamento (100 bilhões para 300 bilhões de dólares) destinado a países em desenvolvimento para aplicação em projetos que envolvam, dentre outros tópicos, a substituição de combustíveis fósseis para fontes renováveis de energia (2).

Dessa forma, os meios de transporte elétricos e híbridos figuram como protagonistas nessa transição energética, pois representam alternativas diretas aos responsáveis pela emissão de gases de efeito estufa. Em 2024, foram comercializados mundialmente 17 milhões de veículos elétricos, o que representou um crescimento de 25% em relação ao ano anterior (3). Já no Brasil, estima-se que tal segmento representará 50% do total de vendas até 2030, demonstrando a importante tendência de descarbonização do meio ambiente (4).

E apesar de os carros elétricos e híbridos empregarem majoritariamente baterias de íon-lítio em suas construções, os dispositivos baseados em lítio e enxofre são opções atrativas a serem consideradas. Além de apresentar custos de produção menores, tendo em vista a abundância do enxofre elementar na natureza, esta categoria de bateria é capaz de fornecer capacidades e densidades de energia superiores ( $2567 \text{ W h kg}^{-1}$ , comparados aos  $295 \text{ W h kg}^{-1}$  atingidos pelos sistemas de íon-lítio) (5,6). Assim sendo, as baterias de lítio-enxofre (LSBs) conseguem armazenar mais de nove vezes energia por unidade de massa, o que as tornam interessantes para aplicação industrial.

No entanto, problemas inerentes às baterias de lítio-enxofre impedem tanto a produção, quanto a sua comercialização em larga escala. Dentre elas, pode-se citar

a propriedade isolante do enxofre elementar e a curta vida útil dos dispositivos, em que são reportados na literatura retenções de 49% e 54% das capacidades iniciais após 1000 ciclos de carga e descarga (7,8). Este problema está associado à perda de material ativo e passivação do lítio metálico ao longo do seu funcionamento, devido a migração dos polissulfetos de lítio (LiPS) solúveis no eletrólito que se formam e migram entre os eletrodos, resultando em decréscimos graduais da capacidade (9).

A fim de contornar as adversidades deste tipo de dispositivo, o uso de carbonos porosos como hospedeiros do enxofre elementar vem sendo cada vez mais aplicado. Essa classe de materiais oferece uma maior condutividade elétrica aos eletrodos produzidos e tem a capacidade de confinar os polissulfetos nos poros, ao adsorvê-los e assim, impedi-los de reagir com o lítio metálico, prolongando a estabilidade cíclica das baterias (10). Ademais, essa é uma alternativa ambientalmente favorável, tendo em vista a possibilidade de utilizar metodologias de síntese livres de solventes que contaminariam o meio ambiente, e biomassas como fontes de carbono, provenientes de resíduos alimentícios e industriais, a exemplo da casca de alho e de arroz, além de algodão (10,11,12).

A utilização de eletrólitos quase-sólidos também é uma alternativa a ser considerada para incrementar a eficiência das baterias, tendo em vista que oferecem diversas vantagens relacionadas a estabilidade física, impossibilitando vazamentos (13). Assim como os carbonos porosos, esta classe de eletrólitos é capaz de mitigar o problema da reação dos polissulfetos com o lítio metálico

Portanto, buscando sistematizar o estudo das baterias de lítio-enxofre em escala de laboratório, propor materiais que tenham baixo impacto ambiental e produzir eletrólito que possa melhorar o desempenho desse tipo de dispositivo, este trabalho se propõe a avaliar os desempenhos eletroquímicos de diferentes sistemas ao alterar parâmetros de montagem e produção de cátodos. Além disso, busca-se estudar o comportamento do material e eletrólito sintetizados, alinhando as tendências de desenvolvimento sustentável com a crescente demanda energética mundial.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver baterias de lítio-enxofre baseadas em materiais de carbono porosos obtidos de sínteses *solvent-free* incorporados com enxofre e eletrólitos poliméricos géis, buscando aprimorar o desempenho eletroquímico das células com foco nos resultados encontrados na literatura.

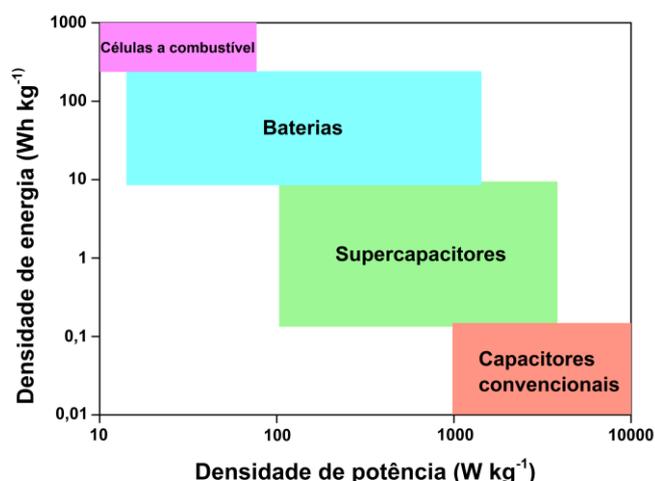
### 2.2 Objetivos Específicos

- I. Selecionar um material de carbono obtido de biomassa incorporado com enxofre dentre os sintetizados pela equipe do projeto Rota 2030 para utilização como material ativo dos cátodos das baterias de Li-S;
- II. Elaborar metodologias para o preparo do cátodo, selecionar coletor de corrente adequado e o tipo de célula suporte visando o desenvolvimento de baterias de Li-S usando eletrólito orgânico e lítio metálico como ânodo.
- III. Avaliar o desempenho eletroquímicos das diferentes células construídas para determinação da configuração mais eficiente;
- IV. Sintetizar e caracterizar carbono micro/mesoporoso a partir de resorcinol, usando um método *solvent-free*;
- V. Incorporar diferentes quantidades de enxofre no carbono micro/mesoporoso sintetizado empregando a metodologia *melt-diffusion*;
- VI. Preparar cátodos e construir baterias Li-S utilizando metodologia otimizada;
- VII. Avaliar os efeitos fonte de carbono e quantidade de enxofre incorporada através dos resultados eletroquímicos de capacidade específica, resistências e estabilidade na ciclagem;
- VIII. Sintetizar um eletrólito polimérico gel (EPG) empregando poli (líquido iônico), líquido iônico e sal de lítio;
- IX. Caracterizar o EPG visando sua aplicação na construção das bateias de Li-S.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Baterias

Baterias são dispositivos de armazenamento de energia que operam por mecanismos faradaicos, o que implica na ocorrência de reações de oxirredução para realizar as transferências de elétrons necessárias ao acúmulo de carga (14). Dessa forma, se tratam de sistemas capazes de armazenar quantidades de energia por unidade de massa superiores a dispositivos como os supercapacitores, tendo em vista que apresentam densidades de energia mais altas ( $200 \text{ Wh kg}^{-1}$  fornecidos por baterias de íon-lítio comparados a  $8 \text{ Wh kg}^{-1}$  alcançados por supercapacitores de dupla camada elétrica) (15). Contrariamente, baterias são sistemas limitados pela cinética das reações redox envolvidas, o que influencia a densidade de potência, grandeza que mede a quantidade de energia liberada em um determinado intervalo normalizada pela massa. Para um supercapacitor de dupla camada elétrica, que opera apenas por mecanismos eletrostáticos, são alcançados valores de  $55 \text{ kW kg}^{-1}$ , enquanto uma bateria comercial de íon-lítio exibe  $3 \text{ kW kg}^{-1}$  (16). Através do diagrama de Ragone, é possível comparar diferentes sistemas eletroquímicos de acordo com as densidades de energia e potência (figura 1).



**Figura 1.** Diagrama de Ragone demonstrando a densidade de energia e densidade de corrente de diferentes sistemas eletroquímicos. Adaptado de CAI e colaboradores (17).

O funcionamento geral da descarga de uma bateria se dá pela oxidação do ânodo, em que os elétrons serão transferidos para o cátodo, para que este possa ser reduzido, gerando uma corrente elétrica. Já no processo de carga, em que o dispositivo é conectado a uma fonte externa, o processo inverso acontece e os elétrons retornam ao ânodo, promovendo a redução do mesmo(18). Além dos dois eletrodos, as baterias são compostas por um eletrólito, que permite a mobilidade iônica entre o cátodo e ânodo, os coletores de corrente, responsáveis por promover passagem dos elétrons e um separador, que impede o contato direto entre os eletrodos, evitando que ocorra o curto-circuito.

Ademais, pode-se classificar as baterias de acordo com o seu mecanismo de funcionamento, sendo elas a intercalação e conversão. Aquelas que funcionam pelo primeiro, envolvem reações redox que promovem apenas a passagem dos íons de um eletrodo para o outro, em que eles são inseridos em matrizes no cátodo e ânodo. Como exemplo pode-se citar o sistema de íon-lítio, em que  $\text{Li}^+$  é removido de um hospedeiro grafitizado e inserido no material catódico, onde existem sítios para acomodar o lítio após ser reduzido ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ) (19). Já as baterias que operam por conversão envolvem a formação de novas espécies através das reações redox entre os materiais dos eletrodos, a exemplo dos dispositivos de lítio-enxofre, exploradas neste trabalho (20). Nelas, são formados diferentes polissulfetos ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ) provenientes da oxidação do lítio e redução do enxofre, durante a descarga. É descrito na literatura que as baterias que funcionam por reações de conversão apresentam capacidades teóricas superiores, apesar de usualmente apresentarem problemas relacionados à reversibilidade, pois o rearranjo dos materiais dos eletrodos em cada ciclo pode resultar em instabilidades das capacidades específicas(21).

Apesar de não ser convencionado, o desempenho das baterias é avaliado majoritariamente pela capacidade específica exibida por elas. Tal parâmetro mede a quantidade de carga elétrica por unidade de massa armazenada durante o processo de carga ou fornecida durante a descarga, descrita em  $\text{mAh g}^{-1}$ . O cálculo da capacidade específica teórica ( $C_{\text{teórica}}$ ) de determinado sistema é dado pela equação 1, em que  $F$  é a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo e  $MM$  é a massa molar da espécie eletroativa do eletrodo (22).

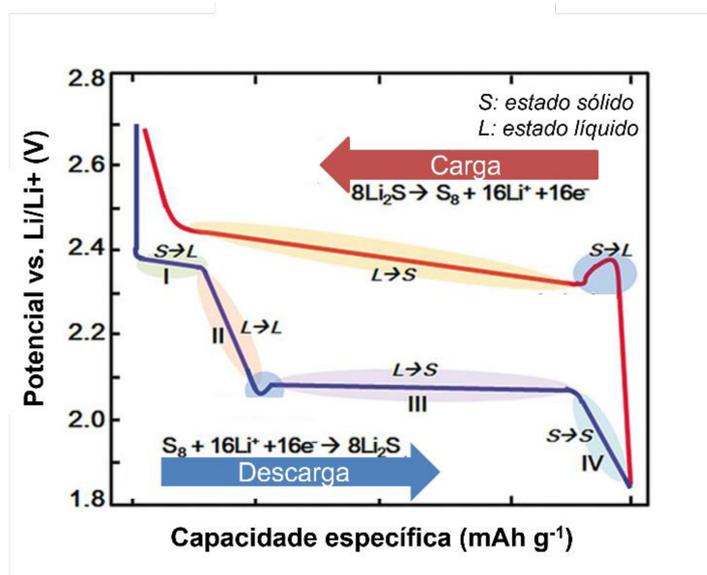
$$C_{teórica} = \frac{F*n}{3600*MM} * 1000 \quad (\text{Equação 1})$$

Por fim, a taxa C é uma notação amplamente empregada no campo das baterias para exprimir um valor de densidade de corrente. Portanto, ela corresponde a corrente necessária para que ocorra a carga ou descarga de um sistema em um período de uma hora, alcançando a sua capacidade teórica.

### 3.1.1 Baterias de lítio-enxofre

As baterias de lítio-enxofre são dispositivos de armazenamento de energia que se baseiam no enxofre elementar como material ativo do cátodo e lítio metálico como ânodo. Inicialmente reportada em 1968, essa classe de sistema vem sendo amplamente pesquisada, tendo em vista a alta capacidade específica teórica, de 1675 mAh g<sup>-1</sup>, e densidade de energia teórica equivalente a 2600 Wh kg<sup>-1</sup>, ambos superiores aos valores teóricos das baterias de íon-lítio, comercializadas mundialmente (23,24). O fator ambiental também torna a exploração dessa área muito atrativa, visto que o enxofre não apresenta riscos consideráveis para o meio ambiente, além de apresentar um baixo custo, que está associado à sua abundância na natureza (25,26).

Neste tipo de dispositivo, durante a descarga, o enxofre elementar do cátodo é inicialmente reduzido a S<sub>8</sub><sup>2-</sup>, enquanto o lítio se oxida a Li<sup>+</sup>, sendo liberado na solução de eletrólito. Em seguida, os íons reagem em etapas para formar polissulfetos (Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>; 1 ≤ n ≤ 8), sob diferentes potenciais (27). Primeiramente, são produzidos polissulfetos de cadeia longa (4 ≤ n ≤ 8), solúveis em eletrólito, que são convertidos posteriormente em Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, uma espécie insolúvel (28). Finalmente o Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> é reduzido a Li<sub>2</sub>S, encerrando as reações redox que ocorrem durante a descarga, como é descrito pelas semi-reações nas equações 2 a 6 (9). Durante a carga, o processo inverso ocorre, em que os polissulfetos se oxidam até o enxofre ser totalmente regenerado no cátodo. Todo o processo de carga e descarga descrito pode ser visualizado em função dos potenciais através da figura 2.



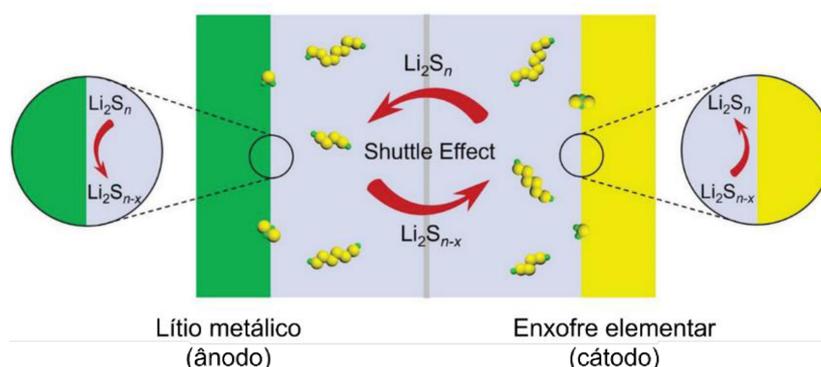
**Figura 2.** Etapas dos processos de carga e descarga de uma bateria de lítio-enxofre.

Adaptado de (27).

Entretanto, as LSBs apresentam problemas inerentes aos seus componentes que ainda impedem a produção delas em escala comercial. Uma dessas adversidades é a natureza isolante do enxofre elementar e sulfeto de lítio ( $\text{Li}_2\text{S}$ ), que prejudica a transferência de elétrons durante a ciclagem, fazendo com que nem todo o material do cátodo reaja em determinadas densidades de corrente (9). Além disso, apesar de apresentar uma capacidade específica teórica alta ( $3860 \text{ mAh g}^{-1}$ ), o lítio metálico promove a formação de dendritos na sua superfície ao longo do funcionamento da bateria, que podem romper o separador e provocar curto-circuito na célula (29). A variação do volume do cátodo durante os processos de carga e descarga também deve ser considerado, pois como a densidade do  $\text{S}_8$  é maior que a de  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $2,03 \text{ g cm}^{-3}$

<sup>3</sup> comparado a  $1,66 \text{ g cm}^{-3}$ ), ocorre um aumento de volume de aproximadamente 80% do eletrodo, prejudicando sua integridade física (30).

Por fim, a principal dificuldade enfrentada na produção de LSBs é denominada *shuttle effect*. Esse fenômeno consiste na migração de polissulfetos de cadeia curta ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ;  $4 \leq n \leq 8$ ) formados no processo de descarga da bateria do cátodo para o ânodo, onde são reduzidos a polissulfetos de lítio insolúveis ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ;  $1 \leq n \leq 2$ ) e depositados na superfície do lítio metálico, provocando a sua passivação (9,31). Tais polissulfetos de lítio insolúveis (LiPS) de cadeia curta podem se difundir de volta para o cátodo para serem reoxidados a polissulfetos de cadeia longa, tornando o processo cíclico (figura 3) (32). Isso ocasiona a perda irreversível de material ativo do cátodo, resultando na redução gradual de capacidade específica, eficiência coulômbica e da durabilidade do dispositivo(28).



**Figura 3.** Esquema ilustrativo do shuttle effect. Adaptado de (33).

Dessa forma, diversas estratégias foram elaboradas para mitigar os problemas que afetam o desempenho e aplicabilidade das baterias de lítio-enzofre, principalmente o *shuttle effect*. Panoramicamente, pode-se citar o uso de materiais catódicos que suprimem a migração de polissulfetos solúveis para o ânodo (34,35); a utilização de membranas funcionais entre os eletrodos para evitar a passagem dos LiPS (36,37); o emprego de eletrólitos que minimizam os efeitos da formação de dendritos e reduzam a passivação do lítio metálico (38). Tomando por consideração o foco deste trabalho, serão explorados minuciosamente as propostas da literatura que envolveram o uso de materiais carbonáceos no cátodo, além dos eletrólitos poliméricos géis.

### 3.1.1.1 Carbonos porosos para aplicação em baterias de lítio-enxofre

Os carbonos porosos vêm recebendo notoriedade como alternativa na aplicação em cátodos de LSBs, fornecendo vantagens e amenizando as adversidades intrínsecas a elas. Tal classe de materiais atua como um suporte para o enxofre elementar, em que este permanece infiltrado nos poros do carbono, melhorando parâmetros como a condutividade do cátodo (32). Eles também atuam na supressão do *shuttle effect*, ao adsorver os polissulfetos gerados, mitigando a difusão dos mesmos para o ânodo (39,40).

No entanto, é necessário controlar os parâmetros texturais do carbono criteriosamente para que ele apresente um bom desempenho eletroquímico. Um exemplo disso é a interatividade, pois materiais pouco polares interagem fracamente com os LiPS solúveis, resultando em uma supressão insatisfatória deles e uma transferência de elétrons que não promove a conversão completa dos polissulfetos, diminuindo a capacidade alcançada pelo sistema (41). Ademais, a porosidade é outro fator importantíssimo a ser avaliado, visto que enquanto um carbono microporoso usualmente apresenta áreas específicas altas e uma maior superfície de contato, ele permite a incorporação de uma quantidade limitada de enxofre (42). Já um material majoritariamente mesoporoso suporta um teor maior de  $S_8$  e comporta as variações de volume ocorridas entre a carga e descarga, mas sua menor área de contato pode causar um menor aproveitamento das espécies eletroativas (43). Sendo assim, faz-se relevante que o material carbonáceo apresente uma proporção de meso e microporos, além que estes estejam interconectados para permitir grau de incorporação, transferência de elétrons e de massa satisfatórios (42).

Diversas fontes de carbono e metodologias de síntese foram exploradas na literatura, a fim de alcançar as propriedades mencionadas anteriormente. Dessa forma, as biomassas têm sido alvo de interesse da comunidade acadêmica, tendo em vista que elas associam o baixo custo e impacto ambiental à possibilidade de se obter materiais carbonáceos com porosidade altamente ordenada aplicáveis para as LSBs (25). No entanto, as sínteses envolvendo a metodologia *solvent-free* ainda não foram amplamente estudadas para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, tendo em vista o emprego de outros métodos.

Como exemplo, pode-se citar o trabalho realizado por BAI e colaboradores, em que foi sintetizado um carbono poroso hierárquico através de método hidrotermal utilizando biomassa de luffa (44). Ele foi posteriormente incorporado com enxofre pela metodologia *melt-diffusion* (difusão por fusão) que consiste na fusão do enxofre elementar em atmosfera inerte (usualmente N<sub>2</sub>) para que ele penetre nos poros do material (45). Após a realização dos ensaios eletroquímicos, foi alcançada uma capacidade específica de 772,8 mAh g<sup>-1</sup> sob taxa de 2C, que se reduziu até 678,3 mAh g<sup>-1</sup> decorridos 300 ciclos, demonstrando a efetividade da biomassa empregada.

TESIO e colaboradores, propuseram um carbono poroso produzido pela pirólise dos resíduos da produção de cerveja e que foi incorporado com enxofre pelo método *melt-diffusion* (46). O material apresentou perfil majoritariamente microporoso, com uma proporção de mesoporos, o que justifica o teor de 70% de S<sub>8</sub> presente no hospedeiro carbonáceo. O dispositivo submetido aos testes de carga e descarga a 1 C exibiram valor de 1361 mAh g<sup>-1</sup>, enquanto a capacidade foi equivalente a 800 mAh g<sup>-1</sup> após o ciclo 450.

O pedúnculo da banana foi usado como biomassa para produção de hospedeiro carbonáceo de baterias de lítio-enxofre, em trabalho proposto por CHERIAN e colaboradores (47). A síntese do carbono poroso foi feita por pirólise, seguida de processo de ativação empregando KOH e tratamento térmico, em que se obteve material hierárquico. A bateria montada se destacou pelos valores de capacidade atingidos durante a ciclagem em diferentes densidades, exibindo 1583 mAh g<sup>-1</sup> a 0,1C e 1202 mAh g<sup>-1</sup> a 1C.

Por fim, pode-se citar uma metodologia de síntese de carbono em que o enxofre é gerado *in situ*, sem a necessidade de incorporação (48). SEVILLA e colaboradores utilizaram polipirrol como precursor de carbono e tiosulfato de sódio como agente ativador e fonte de enxofre. Após tratamento térmico, foi obtido material com micro e mesoporosidade, que ao ser aplicado em cátodos de LSBs apresentou 70% de retenção de capacidade após 260 ciclos em ensaio de estabilidade cíclica a 0,2C.

### 3.2 Carbonos porosos

Os carbonos porosos são alótropos amorfos do carbono que apresentam redes de poros de diferentes dimensões em suas estruturas (49). Estes são categorizados pela IUPAC de acordo com seus diâmetros, sendo eles microporos (< 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (> 50 nm). Além disso, tal classe de materiais porosos exibem características como boa estabilidade química e física, ótima condutividade térmica e elétrica, alta área superficial e baixo custo associado a produção (50,51).

Por isso, os carbonos vêm sendo amplamente aplicados em âmbito acadêmico, recebendo destaque em áreas como a eletrocatalise, ao participar de processos como a produção de hidrogênio e conversão de CO<sub>2</sub>, além da adsorção, atuando na captura de contaminantes emergentes e gás carbônico (52,53). Uma aplicação mencionada anteriormente é no campo da eletroquímica, mais especificamente em baterias de lítio-enxofre, como é o foco deste trabalho, em que se utiliza carbonos micro e mesoporosos como suporte para o enxofre elementar na produção de cátodos (42,7,12).

Ademais, as características texturais e morfológicas dos carbonos poros são intrínsecas a metodologia de síntese empregada, pois ela determinará parâmetros como a área superficial, grau de porosidade, tamanho dos poros e distribuição dos mesmos. Sendo assim, é importante analisar as rotas sintéticas minuciosamente para que o material possa atender a aplicação desejada. Dentre os principais métodos empregados na literatura, pode-se citar o *hard template* e *soft template*, que envolvem o uso de moldes para gerar porosidade (54,55,56); a carbonização hidrotérmica, baseado no aquecimento do precursor em autoclave e posterior processo de ativação (57); pirólise, em que ocorre a queima da fonte de carbono em forno sob fluxo de gás (58). Como a metodologia de síntese empregada neste trabalho foi o *soft-template*, decidiu-se discuti-la mais detalhadamente na próxima seção.

### 3.2.1 Síntese de carbonos porosos pelo método *soft-template*

O método *soft-template*, também denominado de molde macio, baseia-se na utilização de precursores orgânicos e agentes direcionadores de estrutura, como surfactantes e polímeros, para formação de uma rede estrutural (56). Esta rota sintética é amplamente empregada na produção de carbonos mesoporosos ordenados, tendo em vista que a porosidade pode ser controlada pela proporção e escolha dos reagentes a serem utilizados.

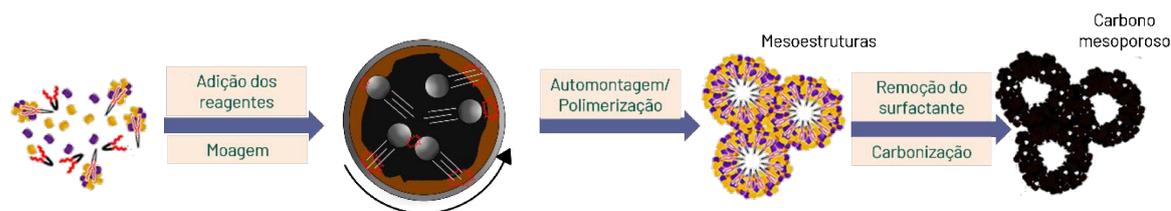
Inicialmente, neste método, são misturados um precursor de carbono, um surfactante e um agente de reticulação, na presença de solvente (aquoso ou orgânico). Dessa forma, o agente será responsável por direcionar a formação de micelas, compostas pelo surfactante, que darão origem aos poros do material final. Nesta etapa também ocorre a polimerização do precursor de carbono ao redor de tais micelas (mesoestruturas), através de fenômeno denominado auto-organização orgânica-orgânica(59,60). Em seguida, é feita a precipitação do polímero formado e a evaporação do solvente para que, finalmente, se possa remover o surfactante em atmosfera inerte através de tratamento térmico e obter o carbono mesoporoso (56).

Para esta síntese, são usualmente utilizados os surfactantes P123, F127 e F108, monômeros de resinas fenólicas (a exemplo do fenol, resorcinol) como fontes de carbono e o formaldeído como agente de reticulação. É descrito na literatura que os grupos hidroxila dos precursores fenólicos interagem fortemente com o polímero PEO, poli (óxido de etileno), que compõe os surfactantes citados, sendo eficientes na produção de carbonos mesoporosos (61,62).

Além disso, deve-se destacar o método *solvent-free*, que apesar de ser classificado como *soft-template* não envolve o uso de solventes, diminuindo os custos e a geração de resíduos nocivos ao meio ambiente. Neste trabalho, foi empregada essa metodologia para a produção de todos os carbonos mesoporosos usados para confeccionar os cátodos de baterias de lítio-enxofre.

O processo de síntese desse método é semelhante ao descrito anteriormente, se divergindo apenas quanto ao fato de que este se baseia na mecanoquímica para gerar as mesoestruturas e polímero (63). O precursor de carbono, surfactante e agente de reticulação são adicionados a almofariz ou moinho, em estado seco, e

misturados. Seguidamente, é feito o tratamento térmico em taxas de aquecimento mais baixas, eliminando o surfactante e gerando o carbono mesoporoso (figura 4). Sendo assim, pode-se dizer que a energia cinética fornecida no processo de moagem e a temperatura são os responsáveis por promover as reações químicas associadas a formação das mesoestruturas e polimerização dos precursores (64).



**Figura 4.** Etapas da metodologia solvent-free para síntese de carbono mesoporoso.

Diversos trabalhos acadêmicos envolvendo a produção de carbonos mesoporosos pelo método mecanoquímico vêm sendo publicados. Um deles, proposto YOSHIDA e colaboradores, utilizaram o resorcinol como precursor de carbono, surfactante F127 e hexametilenoetetramina como agente de reticulação, atingindo valores de área superficial de  $396 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de mesoporos de  $0,201 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (65). O material foi aplicado em supercapacitores empregando eletrólito orgânico 1,5M SBP-BF<sub>4</sub>/PC, alcançando capacidades específicas de  $11,1 \text{ mAh g}^{-1}$ .

CRISTIAN FERREIRA SILVA e colaboradores também propuseram uma síntese *solvent-free* utilizando o resorcinol como fonte carbonácea e F127 como surfactante, mas nesse caso o agente de reticulação foi o tereftalaldeído (63). Ao longo do trabalho verificou-se a influência de diversos parâmetros, como a proporção precursor de carbono/surfactante, a taxa de aquecimento do tratamento térmico, além de patamares de temperatura. Por fim, percebeu-se que a menor taxa de aquecimento originou poros mais ordenados, apesar não alterar consideravelmente os parâmetros texturais, além de que a proporção precursor/surfactante era inversamente proporcional ao tamanho e distribuição de poros.

Portanto, é importante destacar novamente que esta é uma metodologia promissora na produção de carbonos mesoporosos, tendo em vista o fator econômico e ambiental mencionado. Apesar disso, existem dificuldades inerentes a ela relacionadas a reprodutibilidade, pois comparado ao *soft-template* tradicional, o

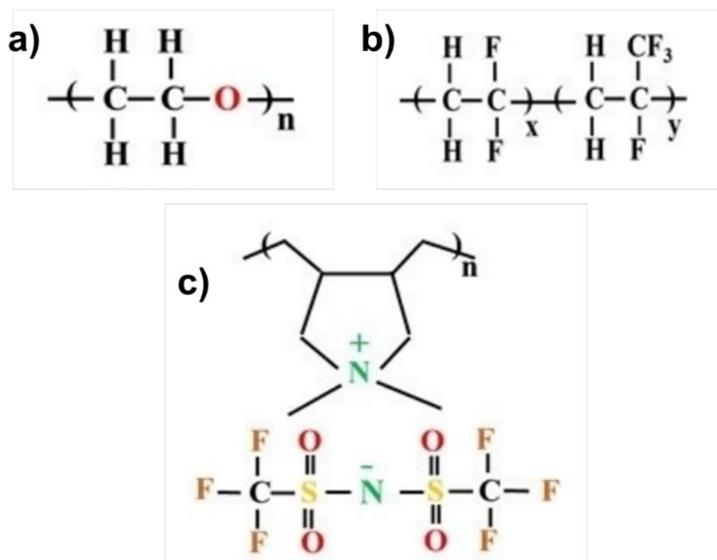
*solvent-free* apresenta mais parâmetros que devem ser rigorosamente controlados, como o tempo de moagem, frequência de rotação de moinho e taxa de aquecimento. Ademais, deve-se destacar a versatilidade do método, que permite a utilização de diversas fontes de carbono, como os monômeros de resinas fenólicas e biomassas provenientes de diversos resíduos, especialmente os taninos hidrolisáveis, que apresentam efeito semelhante ao resorcinol (66).

### **3.3 Eletrólitos poliméricos géis (EPGs) e suas aplicações em baterias de lítio-enxofre**

Os eletrólitos das baterias de lítio-enxofre exercem papel crucial para o funcionamento das mesmas, pois além de fornecer o meio para que ocorra a mobilidade iônica, eles fornecem íons  $\text{Li}^+$  a solução, necessários para a ocorrência das reações redox. O eletrólito universalmente utilizado para avaliar o desempenho das LSBs é o sal de lítio LiTFSI dissolvido em mistura binária dos solventes 1,3-dioxolano (DOL) e dimetil éter (DME), com adição de nitrato de lítio para promover a estabilidade do ânodo (67). Apesar de apresentar estabilidade térmica satisfatória e o sal exibir alta capacidade de dissociação, tal eletrólito orgânico não oferece vantagens na mitigação de problemas como o *shuttle effect* e formação dos dendritos, que prejudicam a vida útil das baterias (13).

Dessa forma, a fim de combinar a condutividade iônica à capacidade de suprimir a difusão de polissulfetos entre os eletrodos, diversas estratégias vêm sendo estudadas na literatura, como a utilização de líquidos iônicos (Lis), eletrólitos sólidos inorgânicos e poliméricos (68,69,70). O emprego de eletrólitos poliméricos géis, que é um dos focos deste trabalho, está incluído nesta última categoria. Essa classe de compostos se destaca em uma variedade de aplicações para dispositivos de armazenamento de energia, tendo em vista que mitiga problemas de vazamento, apresentam estabilidade física e eletroquímica atrativas e fornecem mais flexibilidade aos sistemas. Especificamente quando aplicadas às baterias de lítio-enxofre, os polímeros géis podem servir para impedir que os dendritos de lítio alcancem o cátodo e reduzir a dissolução de polissulfetos, impedindo que se difundam entre os eletrodos (71).

No entanto, alguns obstáculos ainda impedem o emprego mais amplo dessa classe de eletrólitos. Um deles é a baixa condutividade iônica comparado aos eletrólitos líquidos convencionais, tendo em vista que nestes, os íons estão livres em solução, se movimentando de acordo com o gradiente de potencial químico e nos eletrólitos poliméricos géis, os portadores de carga estão limitados a se movimentarem entre os sítios vazios da estrutura polimérica, quando submetidos a um campo elétrico externo (72,73). Outro fator crucial é a resistência interfacial entre o eletrodo e eletrólito, que provoca o acúmulo de espécies isolantes como  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}$  no cátodo, causando perdas graduais de capacidade ao longo da ciclagem (71).



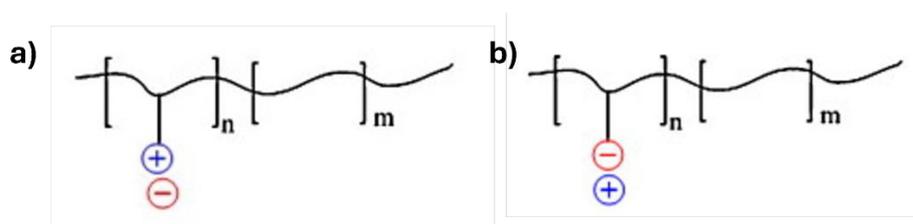
**Figura 5.** Monômeros de PEO (a), PVDF-HFP (b) e PDADMATFSI (c). Adaptado de (13).

Portanto, pode-se citar alguns exemplos de trabalhos da literatura que empregaram a classe de eletrólitos em questão para baterias de lítio-enxofre. Um deles foi realizado por Zhang e Tran, que propuseram um compósito de PEO (óxido de polietileno, figura 5a) e dióxido de silício, que foi embebido em solução orgânica de LiTFSI em DME/DOL para produzir o eletrólito polimérico gel (74). Além de eliminar a necessidade de um separador convencional, a bateria confeccionada exibiu valores de  $1155 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $324 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $3 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Uma proposta de eletrólito ionogel foi feita por HEO e colaboradores para aplicação em LSBs (75). Esse tipo de eletrólito polimérico gel consiste na incorporação de um líquido iônico em uma matriz polimérica sólida, a fim de obter uma

condutividade iônica superior ao do polímero ( $\sigma = 1,1$  a  $3,5 \text{ mS cm}^{-1}$ ), entre outras características desejáveis como janela de potencial eletroquímica ampla (2 a 4 V) e alta estabilidade térmica (76,77). No trabalho em questão, o ionogel foi produzido através da imobilização de [EMIM][TFSI] em PVDF-HFP (figura 5b), seguido da adição do sal LiTFSI, responsável por fornecer os íons para funcionamento da bateria. Associado a um aglutinante condutor empregado na produção do cátodo, os dispositivos montados apresentaram capacidade inicial de  $1027 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $0,1\text{C}$ , valor que foi mantido a 75% após 100 ciclos de carga e descarga.

Por fim, o trabalho de SAFA e colaboradores produziu ionogel empregando um poli (líquido iônico) como matriz polimérica (71). Esse tipo de polímero emprega os líquidos iônicos como monômeros e associam suas características com uma estabilidade mecânica e grande flexibilidade de aplicações, tendo em vista que se pode alterar os contra-íons para obter características específicas (78,79). Essa categoria pode ser dividida ainda em: policátions (figura 6a), em que os portadores de carga positivos estão contidos na cadeia polimérica, enquanto os ânions apresentam mobilidade maior por estarem submetidos apenas a interações eletrostáticas; poliânions figura 6b), nos quais os íons negativos constituem os polímeros e os cátions estão mais livres para se movimentarem (80). O poli (líquido iônico) utilizado no trabalho mencionado foi o policátion PDADMATFSI (figura 5c), que foi combinado ao [EMIM][TFSI] e LiTFSI para formar o ionogel. A capacidade inicial atingida pela bateria montada com o EPG foi de  $966 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $0,1\text{C}$ , enquanto o sistema que empregou apenas líquido iônico apresentou  $768 \text{ mah g}^{-1}$  na mesma taxa, o que é um indício das vantagens do uso do ionogel.



**Figura 6.** Estrutura básica de um policátion (a) e poliânion (b). Adaptado de (80).

Portanto, como os desafios relacionados aos eletrólitos poliméricos géis não foram completamente superados, é importante continuar o aprimoramento deles. Ademais, os ionogéis baseados em poli (líquidos iônicos) para produção de LSBs foram pouco exploradas na literatura, fazendo-se necessário propor mais eletrólitos dessa classe.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais e reagentes

A síntese dos materiais de carbono e incorporação com enxofre envolveu a utilização de: Resorcinol (Sigma-Aldrich), surfactante F127 (Sigma-Aldrich), Tereftalaldeído (Sigma-Aldrich), Enxofre Elementar (Vetec). Para a síntese do eletrólito ionogel, utilizou-se: Poli (cloreto de dialildimetilamônio) (Aldrich), [MPPY][TFSI] >99,5% (Iolitec), LiTFSI (Sigma-Aldrich) e Acetona anidra (Neon). A produção dos cátodos empregou: *carbon black* (Nanografi), PVdF (Sigma-Aldrich) e NMP (Neon). Na montagem das baterias de lítio-enxofre, empregou-se: 1M LiTFSI em DME/DOL (1:1 v/v) + 1% LiNO<sub>3</sub> (Gelon), lítio metálico (Gelon) separador Celgard (Gelon), coin cells CR2032, células do tipo-T Swagelok.

### 4.2 Construção e otimização de baterias de lítio-enxofre

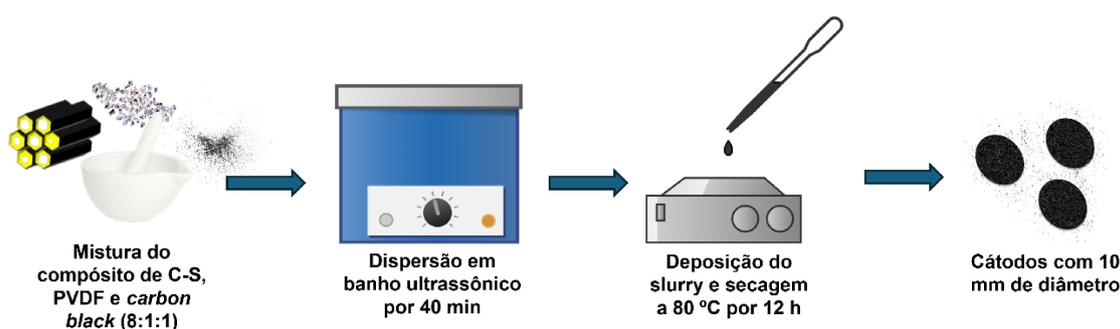
Nesta seção descritas as metodologias utilizadas durante o processo de aprimoramento das LSBs. O material de carbono e compósito carbono/enxofre utilizados nesta etapa foram sintetizados pela equipe de síntese do projeto Rota 2030 e denominados CMT e CMT-S, respectivamente. O carbono mesoporoso foi produzido através de método *solvent-free* e empregou a biomassa de tanino como precursor para a síntese, além do surfactante F127 e agente de reticulação acetato de zinco. Posteriormente, o processo de incorporação foi realizado por melt-diffusion, que resultou no material empregado nos ensaios eletroquímicos.

#### 4.2.1 Produção de cátodos via *casting* (metodologia 1)

Para o preparo de eletrodos dessa metodologia, inicialmente pesou-se CMT, carbon black (aditivo condutor) e fluoreto de polivinilideno (polímero aglutinante) em proporção 8:1:1 de massa. Os sólidos foram adicionados ao almofariz e macerados

até obter uma mistura homogênea, que foi dispersada em solvente 1-metil-2-pirrolidona (NMP) através de banho ultrassônico por 40 minutos, a temperatura ambiente.

Em seguida, a dispersão foi gotejada em discos de alumínio de 10 mm de diâmetro, que estavam sob chapa de aquecimento a 80 °C, para secagem dos eletrodos por 12 horas. Os cátodos prontos apresentaram entre 1,1 e 2,0 mg<sub>s</sub> cm<sup>-2</sup>. Na discussão de resultados, esse procedimento foi chamado de **metodologia 1**.

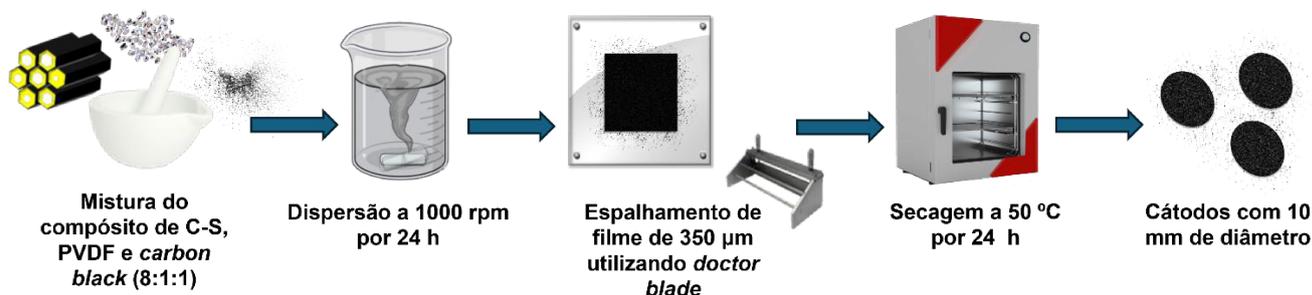


**Figura 7.** Representação esquemática do preparo de cátodos via *casting*.

#### 4.2.2 Produção de cátodos via espalhamento (metodologia 2)

A produção de eletrodos através desse método também consistiu na maceração inicial de material ativo, *carbon black* e PVDF em proporção 8:1:1, mas empregou uma massa total maior (200 mg comparado aos 20 mg da metodologia via *casting*). Seguidamente, o sólido foi adicionado ao NMP, para que fosse dispersado em agitador magnético por 24 h a 1000 rpm.

Fixou-se uma folha de alumínio sob uma peça de vidro para garantir a homogeneidade da superfície e colocou-se a mistura sobre a folha. A pasta foi espalhada através de uma lâmina (*doctor blade*) com suspensão regulada a 350 µm e o filme obtido foi secado em estufa à vácuo por 24 horas a 50 °C (figura 8). Por fim, os eletrodos foram cortados em discos de 10 mm de diâmetro e apresentaram entre 1,0 e 1,5 mg<sub>s</sub> cm<sup>-2</sup>. Na discussão de resultados, esse procedimento foi chamado de metodologia 2.



**Figura 8.** Representação esquemática da produção de cátodos via espalhamento.

#### 4.2.3 Montagem de baterias utilizando célula do tipo T (sistema 1)

Para a montagem das baterias, foram cortados separadores de polipropileno (PP) em círculos de 14 mm de diâmetro, tamanho necessário para evitar riscos de contato entre os eletrodos. Em seguida, o cátodo, separador e peças da célula foram colocados em antecâmara de *glove box* (MBraun) para realizar as purgas com argônio e remover resquícios de umidade.

Portanto, as montagens envolveram o uso dos cátodos, discos de lítio metálico de 10 mm de diâmetro, separador, além de coletores de corrente de alumínio (cátodo) e cobre (ânodo). Finalmente, adicionou-se 600 µL do eletrólito 1M LiTFSI em DME/DOL (1:1 v/v) + 1% em massa de LiNO<sub>3</sub> e selou-se o sistema com filme plástico (Parafilm). Todo o processo foi realizado em *glove box* sob atmosfera inerte (argônio). Um esquema dos componentes principais da célula do tipo T está exposto na figura 9. Na discussão dos resultados referentes as baterias construídas com a célula T, esse tipo de montagem foi chamado de **sistema 1**.

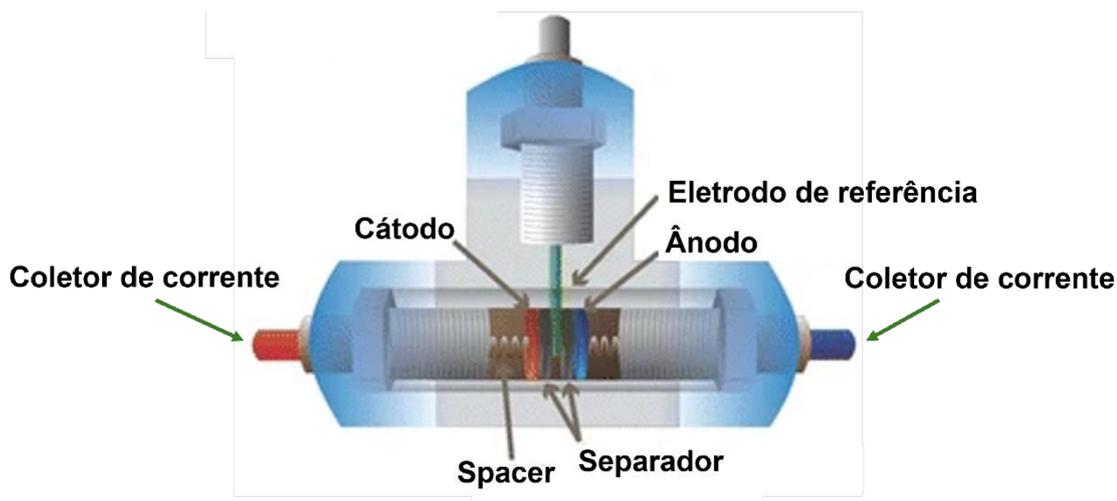
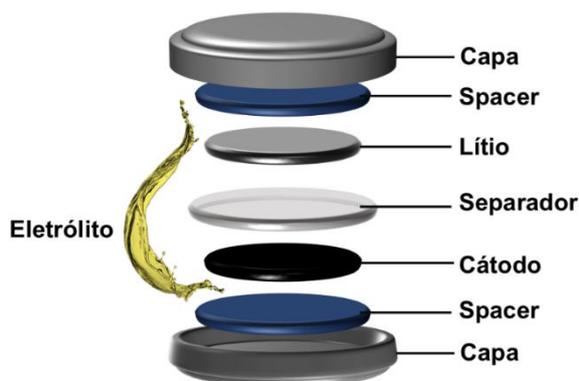


Figura 9. Esquema dos componentes da célula T. Adaptado de (81).

#### 4.2.4 Montagem de baterias empregando *coin cells* (sistema 2)

A produção das LSBs envolvendo as *coin cells* iniciou-se pelo corte de separadores em diâmetro de 19 mm, para que fossem colocados na antecâmara da glove box, junto aos outros componentes. Após a realização das purgas, foi feita a montagem empregando o cátodo de carbono com enxofre, separador, disco de lítio metálico de 10 mm de diâmetro e o eletrólito 1M LiTFSI em DME/DOL (1:1 v/v) + 1% em massa de  $\text{LiNO}_3$  em proporção  $50 \mu\text{l mg}^{-1}$ . Por fim, a *coin cell* foi selada em prensa elétrica. O processo descrito ocorreu em atmosfera inerte para evitar que traços de umidade reagissem indesejavelmente com o lítio e o eletrólito. A estrutura e ordem de montagem da *coin cell* está ilustrada na figura 10. Na discussão dos resultados referentes as baterias construídas com a célula tipo moeda (*coin cell*), esse tipo de montagem foi chamado de **sistema 2**.



**Figura 10.** Representação esquemática dos componentes de uma coin cell. Adaptado de (82).

#### 4.2.5 Utilização de alumínio revestido com carbono como coletor de corrente

A produção de eletrodos empregando alumínio revestido com carbono como coletor de corrente foi análoga a da seção 4.2.2, em que se utilizou a metodologia de espalhamento. Neste caso, a única diferença foi no fato de que se espalhou o slurry em uma folha de alumínio com revestimento. O processo de secagem e corte dos discos também foi o mesmo.

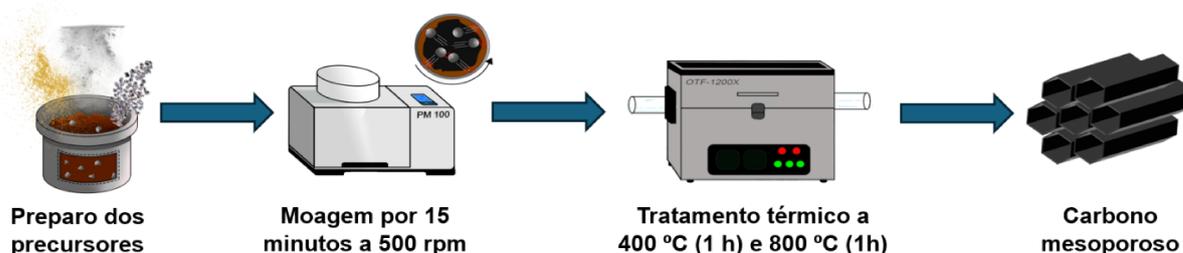
#### 4.3 Síntese de carbono mesoporoso a partir de método *solvent-free*

A síntese do carbono mesoporoso através da metodologia de mecanoquímica foi baseada na rota proposta por CRISTIAN FERREIRA SILVA (83). A síntese foi feita no GruTAM/DQ/ICEx/UFMG com colaboração da professora Ana Paula de Carvalho Teixeira e pesquisadora Rayane Cristian Ferreira Silva. Portanto, foi empregado o resorcinol como precursor de carbono, surfactante F127 como molde macio e o tereftalaldeído como agente de reticulação.

Inicialmente, pesou-se 34 g de resorcinol, 51 g de surfactante e 17 g de tereftalaldeído, de forma a alcançar uma proporção em massa de 1:1,5:0,5. Os sólidos foram adicionados a um vaso de aço para que pudesse ser submetido a processo de

moagem de 15 minutos a 500 rpm em moinho planetário de de alta energia. Decorrido o processo, foi obtida uma mistura homogênea, que foi colocada em forno tubular horizontal para tratamento térmico, sob atmosfera inerte (argônio). Foram realizadas duas etapas de aquecimento, uma de 400 °C por 1 hora, para remoção do surfactante, e a segunda de 800 °C por 1 hora, a fim de carbonizar o material. A taxa de aquecimento aplicada durante o tratamento foi de 5 °C min<sup>-1</sup>.

Por fim, o carbono mesoporoso foi retirado do tubo após resfriamento do forno, identificado como CMR e macerado para facilitar seu armazenamento e processamento futuro. O esquema ilustrativo de síntese do material carbonáceo pode ser visualizado na figura 11.

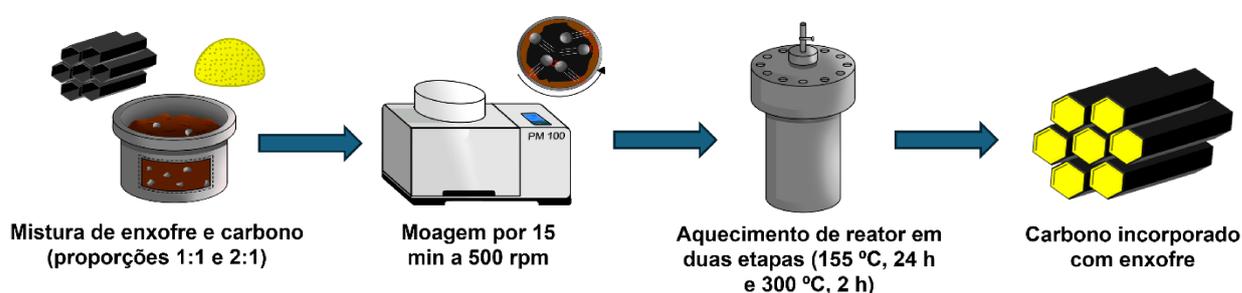


**Figura 11.** Representação das etapas de síntese do carbono mesoporoso via mecanoquímica.

#### 4.4 Incorporação de enxofre e montagem de células

Após a síntese de CMR, foi realizada a incorporação do hospedeiro carbonoso com enxofre em duas proporções mássicas, 1:1 e 2:1 de S/C, a fim de avaliar a influência dos diferentes teores em LSBs. O processo foi feito no GRUTAM/DQ/ICEx/UFGM com colaboração da profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira e pesquisadora Rayane Cristian Ferreira Silva. Para isso, empregou-se o método de difusão por fusão, em que, primeiramente, adicionou-se o carbono e o enxofre em vaso de ágata para moagem a 500 rpm por 15 minutos, a fim de homogeneizar a amostra e aumentar as áreas de contato. Após essa etapa, a mistura foi colocada em estufa à vácuo para secar a temperatura ambiente por 24 horas, e em seguida, adicionou-se o sólido a um reator de aço inox. Este foi selado e pressurizado em

atmosfera inerte ( $N_2$ ) e colocado em forno para que fossem realizadas duas etapas de aquecimento. A primeira foi a  $155\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas, necessária para que o enxofre funda e penetre nos poros do carbono, e a segunda a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 horas, para promover uma maior infiltração dos microporos do material (84). Por fim, depois de ser resfriado, o forno e o reator foram abertos para retirada do material incorporado, que foi macerado em almofariz, para facilitar a produção dos eletrodos. Os compósitos incorporados em proporção 1:1 e 2:1 foram denominados CMR-S1 e CMR-S2, respectivamente. O processo de incorporação está ilustrado na figura 12.



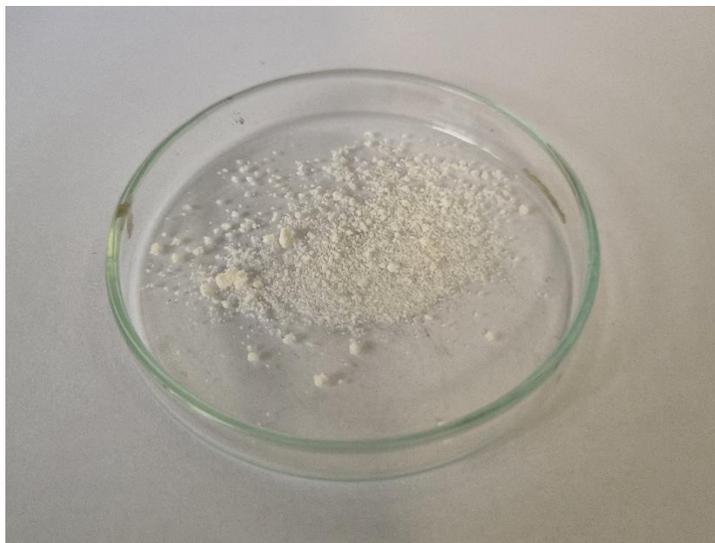
**Figura 12.** Representação esquemática das etapas do processo de incorporação.

Para a montagem das baterias contendo cátodos baseados em CMR-S1 e CMR-S2, os cátodos foram produzidos seguindo os métodos expostos no item 4.2.5, empregando o espalhamento de slurry e uso de coletor de corrente com revestimento de carbono. Já o sistema utilizado está descrito no item 4.2.4, que envolveu o uso de *coin cells*.

#### 4.5 Produção do poli (líquido iônico)

A síntese do poli (líquido iônico) poli (bis(trifluorometanosulfonil)imidato de dialil dimetilamônio), ou PDADMATFSI, foi feita através do processo de troca iônica proposto por PONT e colaboradores (85). Para isso, o polímero comercial poli (cloreto de dialildimetilamônio) foi solubilizado em 40 mL de água destilada e também se preparou uma solução aquosa do sal bis(trifluorometano)sulfonimida de lítio (LiTFSI) de 100 mL em proporção 4% m/v. A mistura contendo o sal foi adicionada a solução

polimérica para que um sólido esbranquiçado fosse precipitado. O PDADMATFSI formado foi filtrado e seco por 4 horas a 60 °C (figura 13).



**Figura 13.** Poli (líquido iônico) PDADMATFSI, após a troca iônica e secagem.

#### **4.6 Preparo do eletrólito ionogel**

O ionogel foi preparado a partir de uma solução polimérica, em que, inicialmente, solubilizou-se 0,3 g de PDADMATFSI em 5 mL de acetona anidra, mistura que permaneceu em agitação por 8 horas. A próxima etapa envolveu a adição de 208  $\mu\text{L}$  do líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-metil-3-propil-pirolidínio e 60 mg do sal LiTFSI, mantendo uma proporção mássica 1:1 de PLI e LI, além do sal estar em concentração de 1 M em relação ao líquido iônico adicionado. A mistura foi agitada por 2 horas, até se obter a solução polimérica, que é a base do ionogel, tendo em vista que ele é produzido após a evaporação do solvente.

#### **4.7 Caracterizações dos materiais de carbono e compósitos carbono-enxofre**

Todas as caracterizações apresentadas nessa seção foram realizadas para as amostras fornecidas pela equipe de síntese do projeto Rota 2030 (CMT e CMT-S) e

pelos materiais sintetizados durante a execução deste trabalho (CMR, CMR-S1 e CMR-S2).

#### **4.7.1 Fisissorção de gases (N<sub>2</sub>)**

As análises de adsorção/dessorção de nitrogênio dos carbonos e compósitos foram realizadas em equipamento Autosorb iQ (Quantachrome), em faixa de pressão relativa 0,00001 a 1,0 e sob temperatura de -196 °C. As desgaseificações dos carbonos mesoporosos (CMR e CMT) foram realizadas a 200 °C por 12 horas e as dos materiais incorporados com enxofre foram a 25 °C ao longo de 12 horas. Todos os dados obtidos foram tratados no software ASiQwin versão 5.21.

A área superficial específica foi calculada através do método BET (Brunauer, Emmett, Teller). Utilizou-se a metodologia BJH para constatar a distribuição de poros e o volume de mesoporos dos materiais, além do método *t-plot* para avaliar a área externa específica, área de microporos específica e volume de microporos (86). O volume total de poros foi encontrado através da análise da isoterma de adsorção, em pressão parcial de 0,99.

#### **4.7.2 Análise elementar (CHNOS)**

Os ensaios de análise elementar dos materiais de carbono e compósitos S-C foram realizados na infraestrutura do Departamento de Química da UFMG para determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Foi utilizado equipamento FlashSmart Elemental Analyzer (Thermo Scientific), em que aproximadamente 2 mg das amostras foram colocadas em câmara de combustão a 960 °C. As análises foram realizadas em duplicata.

### 4.7.3 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram feitas em colaboração com o Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAM) em um equipamento Bruker, modelo Senterra, conectado a um detector CDD e acoplado a um microscópio ótico (OLYMPUS BX51). Utilizou-se um laser de comprimento de onda 633 nm para excitar as amostras a uma potência de 10 mW e foram obtidas medidas relativas a 10 acumulações de 10 segundos em 10 diferentes pontos de cada amostra. Os espectros foram construídos através das médias das medidas.

### 4.7.4 Difração de raios X de pó (DRX)

Para a realização das análises de difração de raios X de pó, utilizou-se o difratômetro XRD-7000 (Shimadzu) acoplado a um tubo de cobre, em colaboração com o CEFET-MG. As medidas foram feitas em varredura de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , numa velocidade de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . Para a análise dos difratogramas obtidos, utilizou-se o *software Search-Match*, de forma a compará-los com as fases de outros materiais descritos na literatura.

### 4.7.5 Análise termogravimétrica

As análises térmicas por termogravimetria (TG/dTG) foram realizadas em equipamento Shimadzu 60H, em que os materiais eram colocados em porta amostra de alumina, em um intervalo de massa entre 3 e 6 mg. As medidas foram feitas em atmosfera de nitrogênio até  $800^\circ\text{C}$ , em taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### **4.7.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)**

As micrografias dos materiais foram obtidas através do microscópio FEI Quanta 3D FEG (Thermo Fischer), a fim de avaliar as suas morfologias superficiais. Já o mapeamento para determinação da composição química das amostras foi realizado em equipamento Apreo 2C (Thermo Fischer) com detector de raios X por dispersão em energia (EDS) acoplado. Ambas as análises foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG e as amostras dos materiais foram preparadas espalhando uma quantidade deles em fita de carbono condutor, que foi aderido a um suporte (*stub*).

#### **4.7.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão foi feita para os materiais de carbono (CMT e CMT) para avaliação da morfologia e principalmente o ordenamento dos poros. As análises foram feitas Centro de Microscopia da UFMG em microscópio FEI Tecnai G2-20. O preparo das amostras foi feito através da dispersão dos materiais em isopropanol por 40 minutos, utilizando um banho ultrassônico. A mistura foi gotejada em tela de carbono.

### **4.8 Caracterização do ionogel**

#### **4.8.1 Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-FTIR)**

A técnica de ATR-FTIR foi realizada através do espectrômetro Alpha II (Bruker) em colaboração com o GruTAM, para verificar a presença dos grupos funcionais do ânion TFSI contido no poli (líquido iônico) após a troca iônica. A análise foi feita na região de 375 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , empregando o PLI seco, em que foram feitos 64 *scans* para a amostra e o *background*.

#### **4.8.2 Voltametria de varredura linear (LSV)**

Para a realização da técnica de LSV, a solução polimérica foi depositada em disco de teflon com área de  $0,28 \text{ cm}^2$  e  $0,22 \text{ cm}^{-1}$  de espessura, de forma a se obter o ionogel. Em seguida, foi inserido um fio de prata no eletrólito polimérico gel para atuar como pseudo-referência e o disco foi colocado entre dois eletrodos de aço inox. Finalmente, o sistema foi conectado em potenciostato VMP3 (BioLogic), no qual foram programadas varreduras catódicas e anódicas do eletrólito no intervalo de -3 a 3 V, em taxa de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Esse método foi empregado para entender a janela de estabilidade eletroquímica do ionogel sintetizado.

#### **4.8.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

A fim de avaliar a condutividade iônica do eletrólito sintetizado em diferentes temperaturas, realizou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica empregando preparo semelhante ao que foi utilizado na LSV, em que a única diferença foi o diâmetro do disco de teflon, que alterou a área para  $0,12 \text{ cm}^2$ . As medidas foram feitas em célula eletroquímica com controle de temperatura conectada a um potenciostato SI 1287 (Solartron). A técnica foi programada para analisar um intervalo de frequência de 1 MHz a 1 kHz e ser repetida a cada  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  em um intervalo decrescente de  $105$  a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.9 Caracterização eletroquímica das baterias de lítio-enxofre**

Nesta seção serão descritos os ensaios eletroquímicos realizados para as baterias contendo cátodos baseados em todos os materiais de carbono incorporados mencionados anteriormente (CMT-S, CMR-S1e CMR-S2).

#### **4.9.1 Ciclagem galvanostática de carga e descarga (CGCD)**

A técnica de CGCD permitiu avaliar parâmetros importantes das células montadas, como as capacidades específicas alcançadas em diferentes correntes, a estabilidade cíclica e a eficiência coulômbica. Dessa forma, dois tipos de ensaios envolvendo a técnica em questão foram realizados, sendo um deles a ciclagem em diferentes densidades de corrente. Nele, a bateria foi conectada ao potenciostato VMP3 (BioLogic) e submetida a densidades de corrente de 0,1C a 2C, por 5 ciclos em cada uma, em janela de potencial de 1,7 a 2,7 V com relação ao Li/Li<sup>+</sup>. O segundo tipo de análise foi a ciclagem a 0,5C por 500 ciclos, na mesma faixa de potencial, realizado no ciclador CT-4008Tn (Neware).

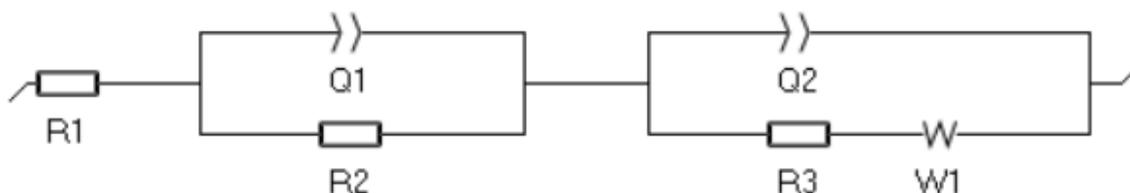
#### **4.9.2 Voltametria cíclica (VC)**

Os ensaios de VC, que possibilitam a visualização dos processos anódicos e catódicos das células eletroquímicas, foram realizados em potenciostato VMP3 (BioLogic). Foram programadas análises na janela de potencial 1,7 a 2,7 V, em que se realizou 5 ciclos em cada uma das taxas de varredura escolhidas (0,1 a 1 mV s<sup>-1</sup>).

#### **4.9.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

A técnica de EIE é amplamente empregada para estudo das propriedades elétricas interfaciais entre o eletrodo e a solução eletrolítica de um determinado sistema. Dessa forma, esse tipo de análise fornece informações relevantes acerca das resistências associadas ao cátodo e ânodo, através do diagrama de Nyquist. Este pode ser descrito através de um modelo de circuito equivalente, no qual cada componente pode ser relacionado a um evento eletroquímico relevante da célula. Ademais, os valores associados a tais componentes podem ser obtidos por simulação (66).

Para a realização das análises dos sistemas montados, foi escolhida uma amplitude de 5 mV, um intervalo de frequência de 500 kHz a 50 mHz e potencial médio de 2,10 V, 2,20 V e 2,30 V, que estão associados aos eventos redox que ocorrem nas LSBs. Os ensaios foram feitos em potenciostato VMP3 (BioLogic). Os dados obtidos foram modelados com o software EC-Lab versão 11.62, levando em consideração o circuito equivalente proposto na figura 14. R2 e R3 são as resistências associadas aos processos de transferência de carga dos eletrodos, R1 é a resistência não compensada do eletrólito, Q1 e Q2 são elementos de constante de fase e W1 é um elemento de Warburg, que diz respeito a resistência de processos difusionais (87,66,88).



**Figura 14.** Circuito equivalente aplicado para as modelagens dos dados de EIE.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O projeto de mestrado desenvolvido está inserido no escopo do projeto intitulado “Bateria de Lítio-Enxofre: desenvolvimento do componente baseado em materiais avançados” financiado pelo programa Rota-2030 (atual Mover) do Governo Federal em parceria com as empresas Bravo Motor Company Brasil Ltda. e Xponential Battery Materials e com foco na síntese de materiais para o eletrodo e construção de células de lítio-enxofre (Li-S). Para a execução do projeto no Mover, a equipe de pesquisa foi dividida em dois grupos: (I) síntese (envolvida na síntese e caracterização de materiais de carbono a partir de biomassa e incorporação de enxofre) e (II) eletroquímica (focada no desenvolvimento de pastas e filmes de eletrodo e das células de lítio-enxofre).

Nesse contexto, um dos objetivos do mestrado foi o desenvolvimento de células de lítio-enxofre a partir dos materiais sintetizados e caracterizados pela equipe de síntese, incluindo preparo de pastas e filmes de eletrodos para a construção e otimização das Li-S. Essa etapa será apresentada e discutida no item 5.1. Em seguida, no item 5.2, serão mostrados e analisados os dados relacionados à síntese de material de carbono micro/mesoporoso feitas na segunda etapa do mestrado, sua incorporação com diferentes teores de enxofre e sua aplicação na construção de células de Li-S empregando metodologia otimizada no item 5.1. Por fim, no item 5.3 serão discutidos os dados relacionados ao desenvolvimento de um eletrólito sólido polimérico ionogel empregando um poli (líquido iônico), um líquido iônico e um sal de lítio. Como já destacado, o objetivo principal do projeto de mestrado foi o desenvolvimento de baterias de lítio-enxofre. As estratégias trabalhadas (incorporação de enxofre em matrizes de carbono e desenvolvimento de eletrólito sólido ou “quase-sólido”) buscaram a otimização das Li-S atacando os problemas de baixa condutividade eletrônica do enxofre e do  $\text{Li}_2\text{S}$  produzido e variação drástica de volume do eletrodo durante o processo de carga/descarga (pela introdução da matriz de carbono), bem como a minimização do efeito *shuttle* (pela introdução da matriz de carbono e desenvolvimento do eletrólito sólido).

## 5.1 Construção e otimização das células de Li-S

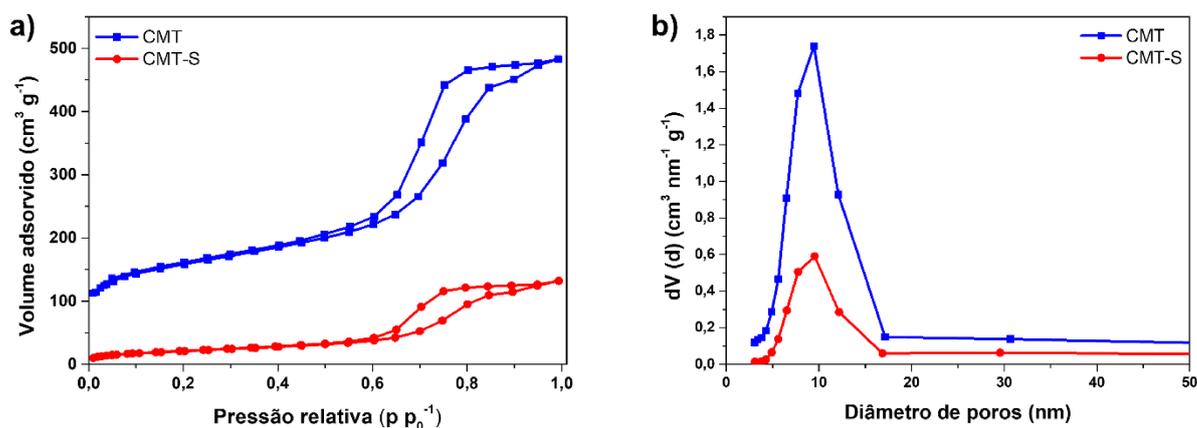
Ao longo do projeto Mover, foram testados 60 materiais de carbono incorporados com enxofre produzidos pela equipe de síntese. Dentre as diferenças entre eles, pode-se citar a mudança do agente de reticulação da síntese, os reatores de incorporação utilizados e os teores de enxofre inseridos no hospedeiro carbonáceo. Ao total, foram montadas 506 células pela equipe de eletroquímica, em que se alterou diversos parâmetros para obter os resultados mais satisfatórios.

Considerando a construção das células de Li-S, a partir das caracterizações eletroquímicas das diferentes baterias montadas, foi possível constatar quais fatores promoveram as maiores diferenças de desempenho, sendo elas a metodologia da produção das pastas (*slurries*), tipo de célula utilizada e os coletores de corrente empregados. Assim, nesta seção, para demonstrar os esforços realizados durante o mestrado para a construção e otimização das células de Li-S, foi selecionado um dos materiais trabalhados no projeto Mover sintetizado pela equipe de síntese. Os dados obtidos serão discutidos abaixo. Para o melhor entendimento dos resultados destaca-se que a metodologia 1 foi o método de produzir cátodos que envolveu a dispersão em banho ultrassônico e gotejamento da mistura contendo material ativo no coletor de corrente, enquanto na metodologia 2 foi feita a dispersão em agitador magnético e o espalhamento foi realizado por *doctor blade*. Quanto ao sistema 1, trata-se da montagem utilizando célula do tipo T, enquanto o sistema 2 se refere ao uso de *coin cell* (tipo moeda). Por fim, o coletor (coletor de corrente para as baterias) 1 é uma folha de alumínio e o coletor 2 refere-se a uma folha de alumínio recoberta com carbono.

### 5.1.1 Caracterização morfológicas e texturais dos materiais

Para fundamentar as discussões dos resultados eletroquímicos obtidos para as diferentes células de Li-S, o carbono mesoporoso (CMT) e o carbono mesoporoso incorporado com enxofre (CMT-S) selecionados (ambos sintetizados pela equipe de síntese do Mover) foram caracterizados por diferentes técnicas. Os resultados obtidos serão discutidos a seguir.

Inicialmente, a fim de avaliar os perfis texturais do carbono poroso e do material incorporado com enxofre, analisou-se as isotermas de adsorção/dessorção, assim como outros parâmetros fornecidos pela técnica de fisissorção de N<sub>2</sub> (figura 15a). Como se tratava de um material mesoporoso, a isoterma obtida para CMT foi a do tipo IV, com uma histerese que é classificada como H<sub>2</sub>, um indício de que ele apresenta poros interconectados (89,86). O mesmo perfil se manteve para CMT-S, apenas se diferenciando quanto ao volume de gás adsorvido, tendo em vista que a presença de enxofre incorporado nos poros da matriz de carbono diminuiu a capacidade do material adsorver nitrogênio. O gráfico referente a distribuição de tamanho de poros feita pelo método BJH de ambos mostra comportamento semelhante às isotermas (figura 15b), em que a predominância de mesoporos se mantém, mas a quantidade se reduz para CMT-S (90).



**Figura 15.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (a) e distribuição de poros obtido pelo método BJH (b) para os materiais selecionados.

Outro indício textural de que a incorporação de enxofre foi feita com êxito é a área superficial calculada a partir do método BET, como exibido pela tabela 1, em que se obteve 570 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para CMT e 77 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para CMT-S. A diminuição da área superficial é um indício de que o enxofre elementar está preenchendo o hospedeiro carbanáceo (39). Da mesma forma em que foi percebida uma diminuição do volume de gás adsorvido pelo material incorporado, pode-se dizer que, como os sítios de

adsorção estavam ocupados pelo enxofre, uma menor quantidade de N<sub>2</sub> pôde se infiltrar nos poros para formar a monocamada, utilizada para calcular a área da matriz de carbono. Analogamente, houve redução do volume de micro e mesoporos no CMT-S, se comparado ao CMT, corroborando com as informações anteriores, além de demonstrar que o enxofre está infiltrado nos poros do carbono e não apenas superficialmente no mesmo.

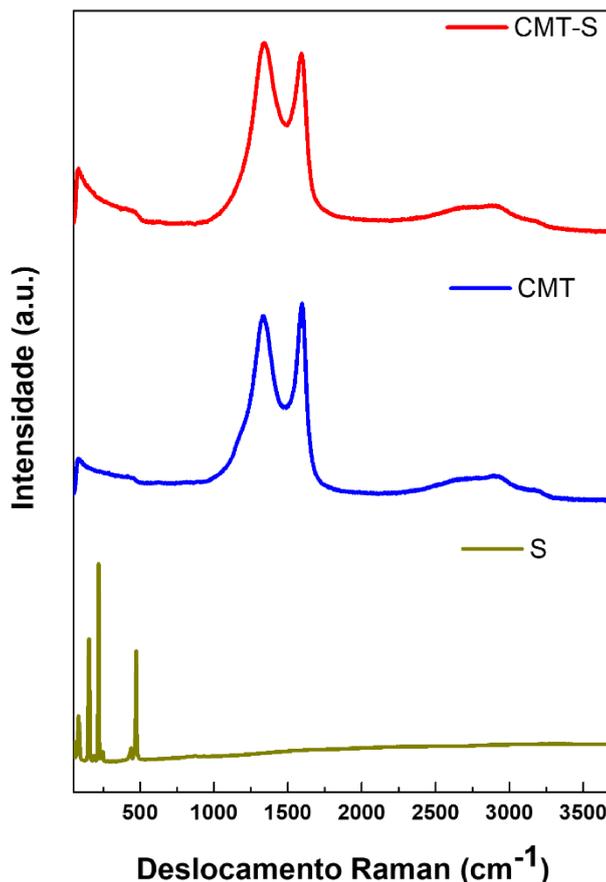
**Tabela 1:** Parâmetros texturais dos materiais CMT e CMT-S obtidos por fisissorção de nitrogênio a 77 K e composição química obtida por análise elementar.

Material	S <sub>BET</sub>	P <sub>D</sub>	V <sub>total</sub>	V <sub>meso</sub>	V <sub>micro</sub>	S <sub>M</sub>	S <sub>E</sub>	%C <sup>a</sup>	%H <sup>a</sup>	%N <sup>a</sup>	%S <sup>a</sup>
CMT	570	7,7	0,747	0,611	0,101	244	324	86,6	0,7	0	0
CMT-S	77	7,8	0,204	0,204	0	0	77	54,1	0,3	0	41

S<sub>BET</sub>: área superficial específica calculada pelo método BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>); P<sub>D</sub>: diâmetro de poros médio calculado pelo método BJH (nm); V<sub>total</sub>: volume total de poros obtido em p<sub>0</sub><sup>-1</sup> = 0,99 (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>); V<sub>meso</sub>: volume de mesoporos calculado pelo método BJH (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>); V<sub>micro</sub>: volume de microporos calculado pelo método t-plot (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>); S<sub>M</sub>: área dos microporos calculada pelo método t-plot (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>); S<sub>E</sub>: área externa calculada pela subtração de S<sub>BET</sub> – S<sub>M</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>); <sup>a</sup>: composição obtida por análise elementar.

Os espectros Raman dos materiais reafirmam a incorporação do enxofre apenas nos poros do carbono, tendo em vista que não foram observados sinais relativos ao enxofre (que poderia estar recobrando as partículas e não dentro dos poros) no gráfico de CMT-S (figura 16). Observou-se as bandas D (1330 cm<sup>-1</sup>) e G (1590 cm<sup>-1</sup>) em ambos os espectros, típicas de materiais carbonáceos. A banda G está associada a vibração de carbonos com hibridização sp<sup>2</sup> (C=C), demonstrando o nível de grafitação do material. Já a banda D diz respeito aos defeitos grafíticos da estrutura e presença de heteroátomos, pois está relacionada aos modos vibracionais de carbonos com hibridização sp<sup>3</sup> (91,92). Dessa forma, pode-se utilizar a razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de um espectro para determinar o grau de grafitação de um material carbonáceo, tendo em vista que quanto menor, mais defeitos estruturais ele irá apresentar. Para

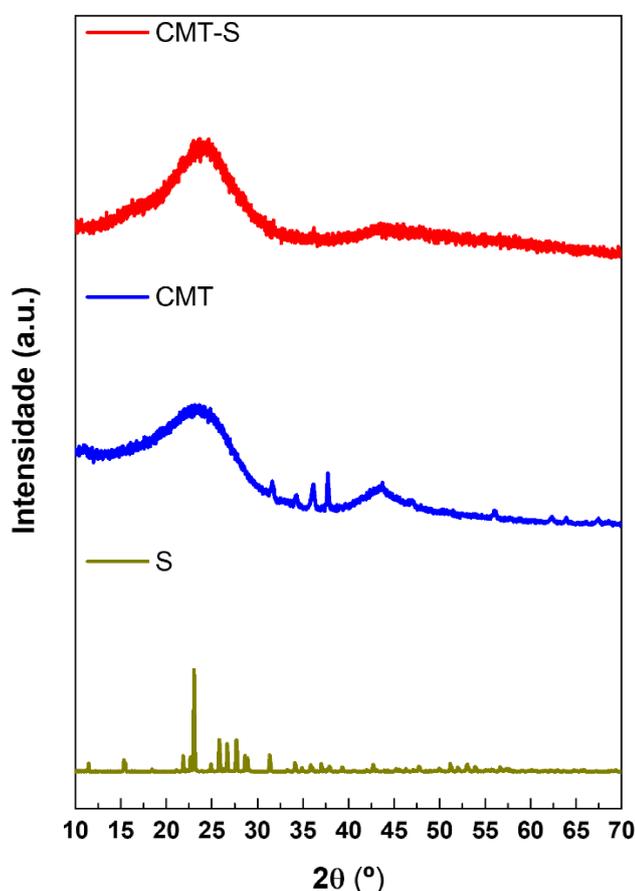
CMT e CMT-S,  $I_D/I_G$  foram próximos de 1 (0,94 e 1,06, respectivamente), proporção característica de materiais mesoporosos, que apresentam caracteres amorfos (93).



**Figura 16.** Espectros Raman do enxofre elementar, CMT e CMT-S.

A difração de raios X permite verificar o perfil cristalino dos materiais. Para CMT e CMT-S, os difratogramas (figura 17) exibiram picos alargados em  $2\theta = 26^\circ$  e  $44^\circ$ , que podem ser associados ao carbono grafítico. Atribuiu-se tais valores aos planos (002) e (101) de um sistema cristalino hexagonal com distância interplanar  $d_{002}$  igual a 3,36 Å (JCPDS 89-8487). É importante salientar que o alargamento dos picos mencionados pode estar relacionado ao perfil predominantemente amorfo do carbono e à presença de nanoestruturas na matriz carbonácea (94,95). Ademais, no difratograma de CMT são percebidos picos referentes ao óxido de zinco em  $2\theta = 32^\circ$ ,  $34^\circ$  e  $36^\circ$ , que correspondem aos planos (002), (100) e (101) (JCPDS 80-75). Essa

presença pode ser justificada pelo fato de que nem todo o acetato de zinco adicionado durante a síntese do carbono como agente de reticulação (*crosslinking agent*) foi removido durante a purificação do material (66). É importante ressaltar a ausência de picos relacionados ao enxofre no difratograma de CMT-S, o que pode estar associado ao fato do elemento estar difundido nos poros do material carbonáceo, impossibilitando a detecção pela técnica (66).

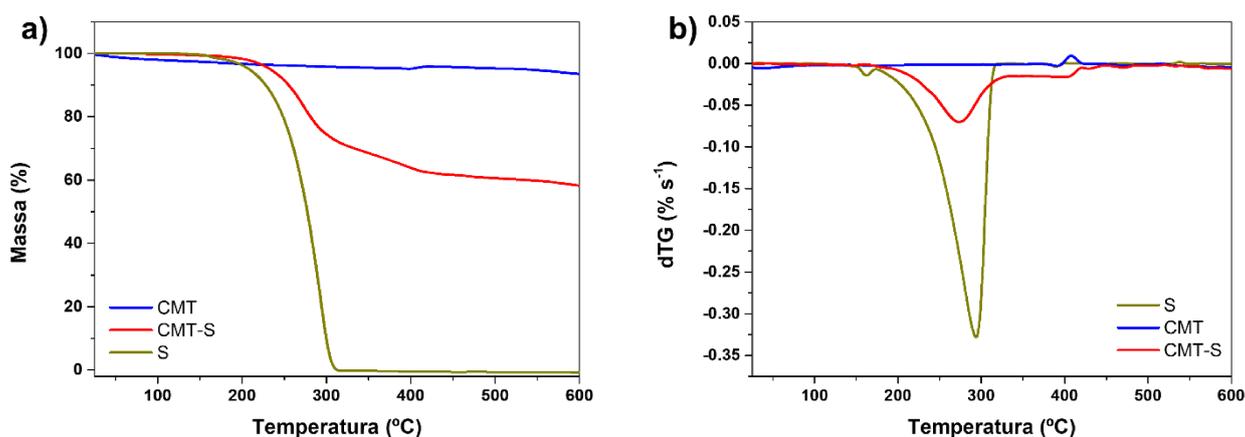


**Figura 17.** Difratogramas de raios X do enxofre elementar, CMT e CMT-S.

Já a estabilidade térmica dos materiais foi analisada por termogravimetria, em que se pôde avaliar a curva TG e sua derivada em relação ao tempo, curva dTG (figura 18a e 18b). Como a técnica foi realizada sob atmosfera inerte ( $N_2$ ), CMT se manteve estável ao longo de todo o experimento, não apresentando perda significativa de massa. A curva termogravimétrica de  $S_8$  apresentou uma única perda no intervalo de

140 até 285 °C, em que todo o sólido foi termicamente degradado. E quanto ao CMT-S, observou-se duas perdas de massa, a primeira entre 180 e 336 °C e a segunda entre 338 e 422 °C, totalizando 38% da massa total. Comparado ao que foi obtido para S<sub>8</sub>, pode-se dizer que o enxofre está infiltrado nos poros do carbono no CMT-S, tendo em vista as maiores temperaturas de perda de material para o compósito, o que indica uma necessidade de mais energia para romper as interações entre a matriz carbonácea e o enxofre.

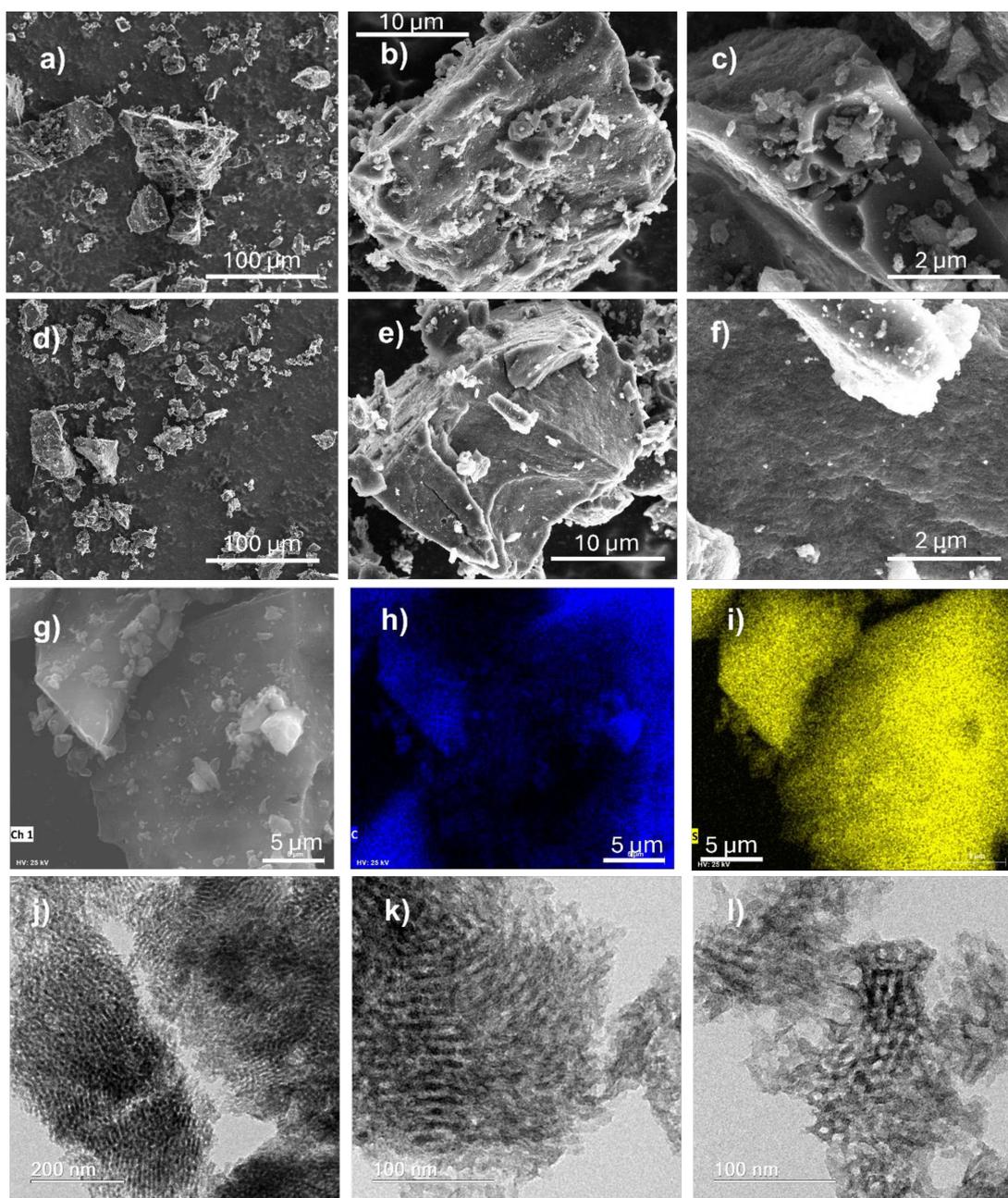
Também foi possível empregar a técnica de termogravimetria para estimar o teor de enxofre incorporado de CMT-S, levando em consideração as perdas mássicas entre 180 e 422 °C (38%). Como a análise elementar determinou uma porcentagem semelhante de 41% de material ativo, considerou-se o que foi obtido na TG para calcular as densidades de corrente nos ensaios eletroquímicos executados (66).



**Figura 18.** Curvas termogravimétricas do enxofre elementar, CMT e CMT-S (a) e curva dTG dos mesmos materiais (b).

Por fim, avaliou-se a morfologia dos materiais por MEV e MET, além da distribuição do carbono e enxofre pelo mapeamento EDS. As imagens da microscopia eletrônica de varredura referentes a CMT apresentaram partículas de tamanhos e formas irregulares e, se comparados aos que foram obtidos para CMT-S, não se percebeu alterações significativas, semelhante ao que é descrito na literatura (figuras a - g) (96,97). Já pelas imagens de MET do CMT (figuras j - l), pode-se perceber uma certa estrutura ordenada de poros através do contraste de linhas paralelas do material,

demonstrando o êxito no uso do surfactante como molde de porosidade (64). No que tange o mapeamento EDS (figuras h -i), pôde-se verificar uma distribuição homogênea do enxofre no material carbonáceo, demonstrando a efetividade do método de incorporação, fator crucial para produção dos eletrodos das baterias de lítio-enxofre.



**Figura 19.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de CMT (a, b, c) e CMT-S (d, e, f, g), assim como o mapeamento EDS de CMT-S do carbono (h) e enxofre (i). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de CMT (j, k l).

É importante destacar que o carbono poroso e o compósito com enxofre são análogos aos que foram produzidos por DE FREITAS FILHO e colaboradores (66). Ambos os materiais apresentaram características semelhantes em todas as técnicas utilizadas, demonstrando a reprodutibilidade da metodologia de síntese do carbono e processo de incorporação de enxofre.

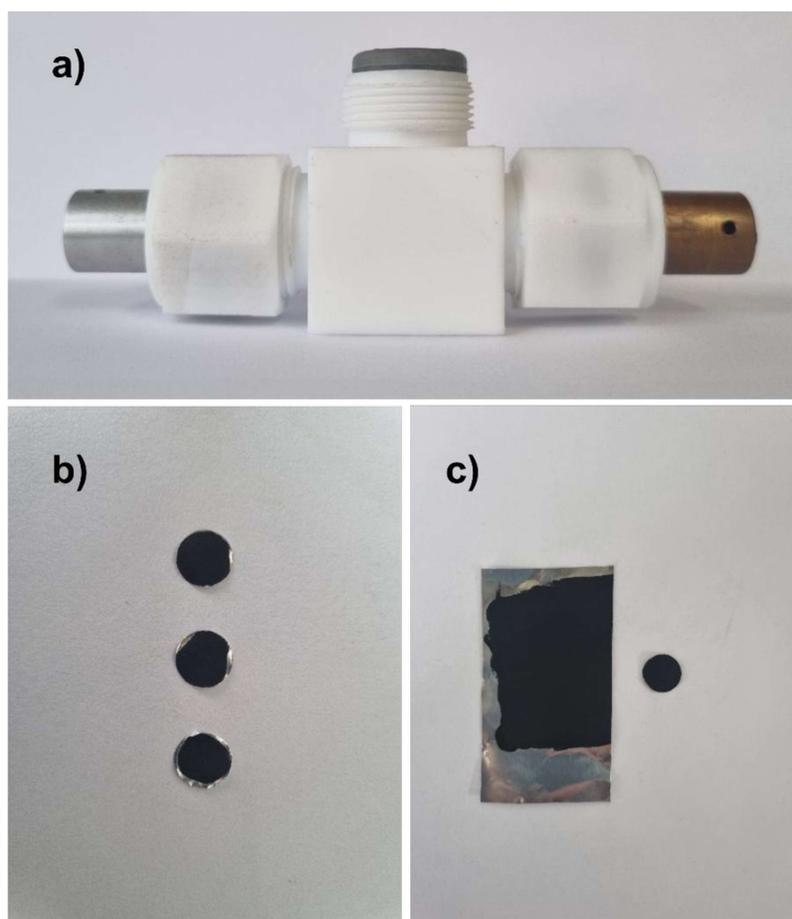
### **5.1.2 Desenvolvimento de células de Li-S: avaliação da metodologia de produção dos cátodos**

Deve-se destacar que as células de Li-S foram preparadas empregando-se no cátodo o material CMT-S, negro de fumo (carga condutora) e PVdF (aglutinante) na proporção 8:1:1, respectivamente, lítio metálico (no ânodo) e o eletrólito comercial 1 M LiTFSI e 1% (m/v) LiNO<sub>3</sub> dissolvidos em 1,2-dimetoxietano/1,3-dioxolano - DME/DOL que segundo a literatura, é o mais empregado no desenvolvimento de tecnologia de baterias de Li-S (13). Além disso, é igualmente importante ressaltar que, num primeiro momento, foram utilizadas células T, como a mostrada na figura 20a (desenvolvida com coletores de corrente mais adequados para cada material usado no cátodo e ânodo), usualmente empregadas no estudo de materiais para a construção de baterias.

Como descrito na seção de Metodologia, nessa etapa, estudou-se duas metodologias para preparo do filme de eletrodo: (I) dispersão dos materiais em N-metil-2-pirrolidona (NMP), seguido de gotejamento da suspensão no coletor de corrente e posterior eliminação do solvente por secagem em chapa de aquecimento (metodologia 1); (II) maceração dos materiais em um almofariz de ágata e adição da NMP para formação de uma pasta (*slurry*) que é espalhada sobre a folha de alumínio (coletor de corrente) empregando-se um espalhador com espessura pré-definida (*doctor blade*) e posterior eliminação do solvente por secagem em estufa à vácuo (metodologia 2).

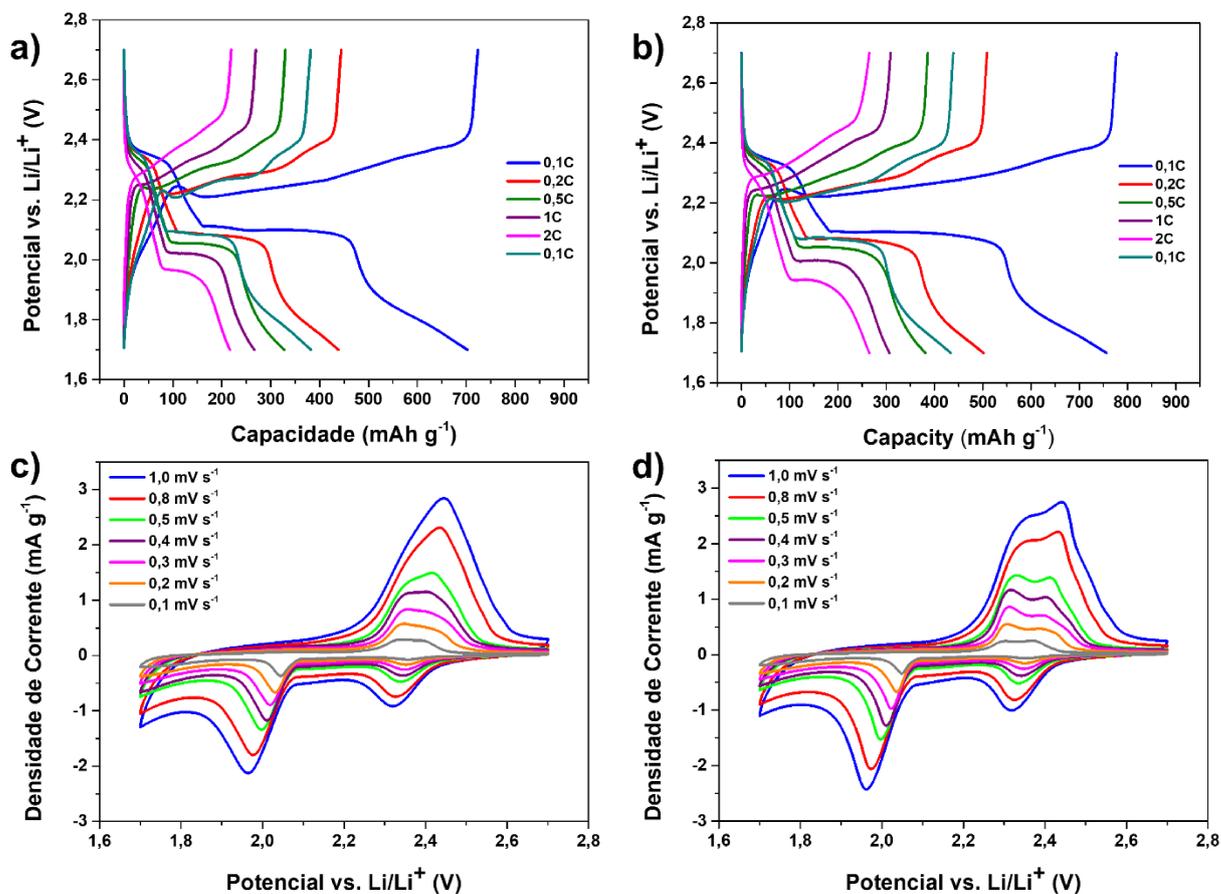
Em uma primeira avaliação das metodologias 1 e 2 de confecção dos eletrodos, percebeu-se, visualmente, uma maior heterogeneidade dos eletrodos preparados através do gotejamento (figura 20b), o que implica em uma

reprodutibilidade inferior ao *slurry* espalhado por *doctor blade* (figura 20c). Além disso, neste último, é possível obter um filme capaz de fornecer aproximadamente oito eletrodos com massas semelhantes entre si.



**Figura 20.** Foto da célula T usada na construção das baterias de Li-S (a). Eletrodos gotejados pelo *slurry* produzido pela metodologia 1 (b) e filme e eletrodo produzido pela metodologia 2 (c).

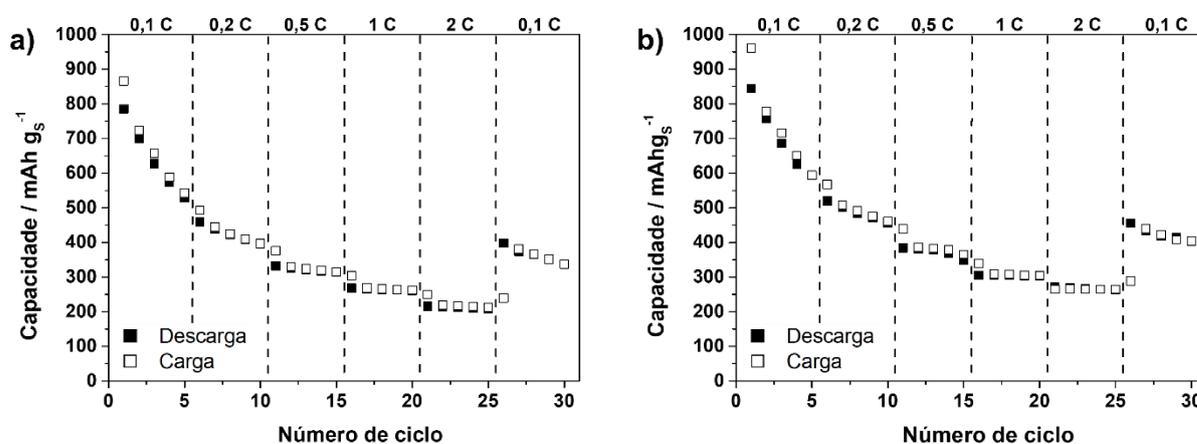
Após a construção das células de Li-S utilizando os eletrodos preparados pelas duas metodologias, comparou-se as curvas de carga e descarga galvanostáticas (referentes ao segundo ciclo de cada taxa C) e os voltamogramas cíclicos (figura 21).



**Figura 21.** Curvas de carga e descarga galvanostáticas e voltamogramas cíclicos obtidas de células contendo cátodo produzido pela metodologia 1 (a, c) e metodologia 2 (b, d).

É possível constatar que ambos os resultados apresentaram perfis usuais para baterias de lítio-enxofre, tendo em vista a presença de patamares e alterações de potenciais em valores específicos, como é mostrado na literatura (12,98). O mesmo pode ser descrito pela análise dos voltamogramas cíclicos, que revelam os picos de oxidação e redução encontrados para esse tipo de dispositivo (98,99). Ambos os sistemas montados apresentam picos em aproximadamente 1,96 V e 2,30 V, durante a varredura catódica, em que o primeiro se relaciona a redução do enxofre elementar para formar os polissulfetos de cadeia longa ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) e o segundo pico demonstra a conversão para os polissulfetos de cadeia curta ( $\text{Li}_2\text{S}_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}$ ). Quanto a varredura anódica, observa-se picos sobrepostos entre 2,30 V e 2,45V, relacionado tanto a oxidação dos polissulfetos de cadeia curta para os de cadeia longa, como a conversão para o enxofre elementar (12,99).

Apesar das semelhanças qualitativas, os valores de capacidade específica de descarga foram diferentes para as metodologias aplicadas, como se percebe na figura 22. No primeiro ciclo sob 0,1C, foram obtidos valores de 785 e 844  $\text{mAhg}^{-1}$  para as metodologias 1 e 2, respectivamente, demonstrando assim um melhor desempenho dos cátodos preparados através de espalhamento, para baixas densidades de corrente. O comportamento permanece em taxas mais altas (1C e 2C), em que se verificou capacidades de 268 e 305  $\text{mAhg}^{-1}$  (1C) e 208 e 264  $\text{mAhg}^{-1}$  (2C) no quinto ciclo de cada taxa C considerada. Quando se retornou para 0,1C, foram obtidos valores de 395 e 456  $\text{mAhg}^{-1}$  para as células construídas com os cátodos obtidos pelas metodologias 1 e 2, respectivamente. A manutenção da capacidade após os 30 ciclos de carga/descarga (ver resultados nas medidas a 0,1C no início e nos 5 ciclos finais) foi ligeiramente maior (54% x 50%) para célula cujo eletrodo foi preparado pela metodologia 2. Esse aspecto (manutenção da capacidade com a ciclagem) será discutido a seguir.

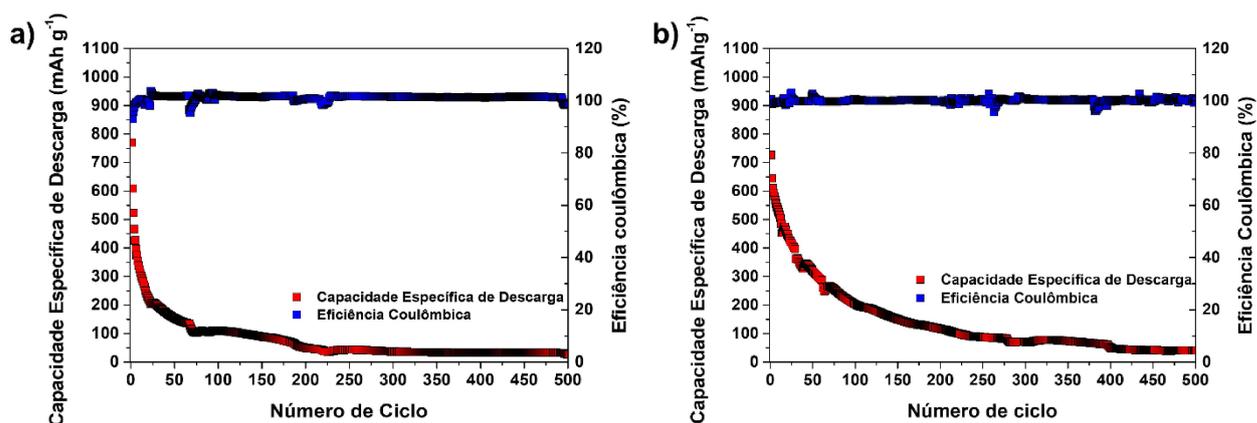


**Figura 22.** Capacidades específicas sob diferentes densidades de corrente em função do número de ciclos para as metodologias 1 (a) e 2 (b).

Um dos fatores que provavelmente contribuíram para que capacidades superiores fossem alcançadas pelos cátodos produzidos pela metodologia 2 foi maior tempo de dispersão dos materiais em solvente (24 horas em agitador magnético comparado a 1 hora em banho ultrassônico). O maior intervalo proporcionou uma melhor homogeneização das partículas diminuindo aglomeração (distribuição mais

uniforme de tamanho de partículas) e assim, após espalhar o *slurry*, foram obtidos eletrodos visualmente mais uniformes com melhor contato partícula-partícula, bem como com os demais componentes diminuindo resistência da célula.

Os ensaios de ciclagem (figura 23) por 500 ciclos de carga/descarga (a 0,5C) corroboram com o que foi constatado pelos demais testes. Os dados compilados na figura 8 mostram uma retenção da capacidade específica de apenas 14% após 100 ciclos para a célula construída com o cátodo preparado pela metodologia 1, enquanto a bateria empregando a metodologia 2 apresentou 28% de retenção. A principal hipótese para essa diferença é, novamente, a melhor homogeneização do *slurry* durante o processo de dispersão na metodologia 2, que possibilitou um melhor empacotamento das partículas após o espalhamento com diminuição de resistência interna. É importante salientar, ainda, que após os 500 ciclos, o cátodo produzido pelo espalhamento por *doctor blade* exibiu uma retenção de 6% da capacidade específica e o cátodo obtido por gotejamento manteve 3%. Dessa forma, mesmo a metodologia 2 ainda apresentando superioridade, ambos os valores são extremamente insatisfatórios se comparados às células publicadas na literatura, exacerbando a necessidade de uma melhor otimização desses dispositivos, pois percebe-se a incapacidade deles de contornar os problemas inerentes das baterias de Li-S (99,98,7). Esse aspecto será discutido no item 1.3.



**Figura 23.** Ensaio de estabilidade cíclica por 500 ciclos a 0,5C para o dispositivo que empregou a metodologia 1 (a) e metodologia 2 (b).

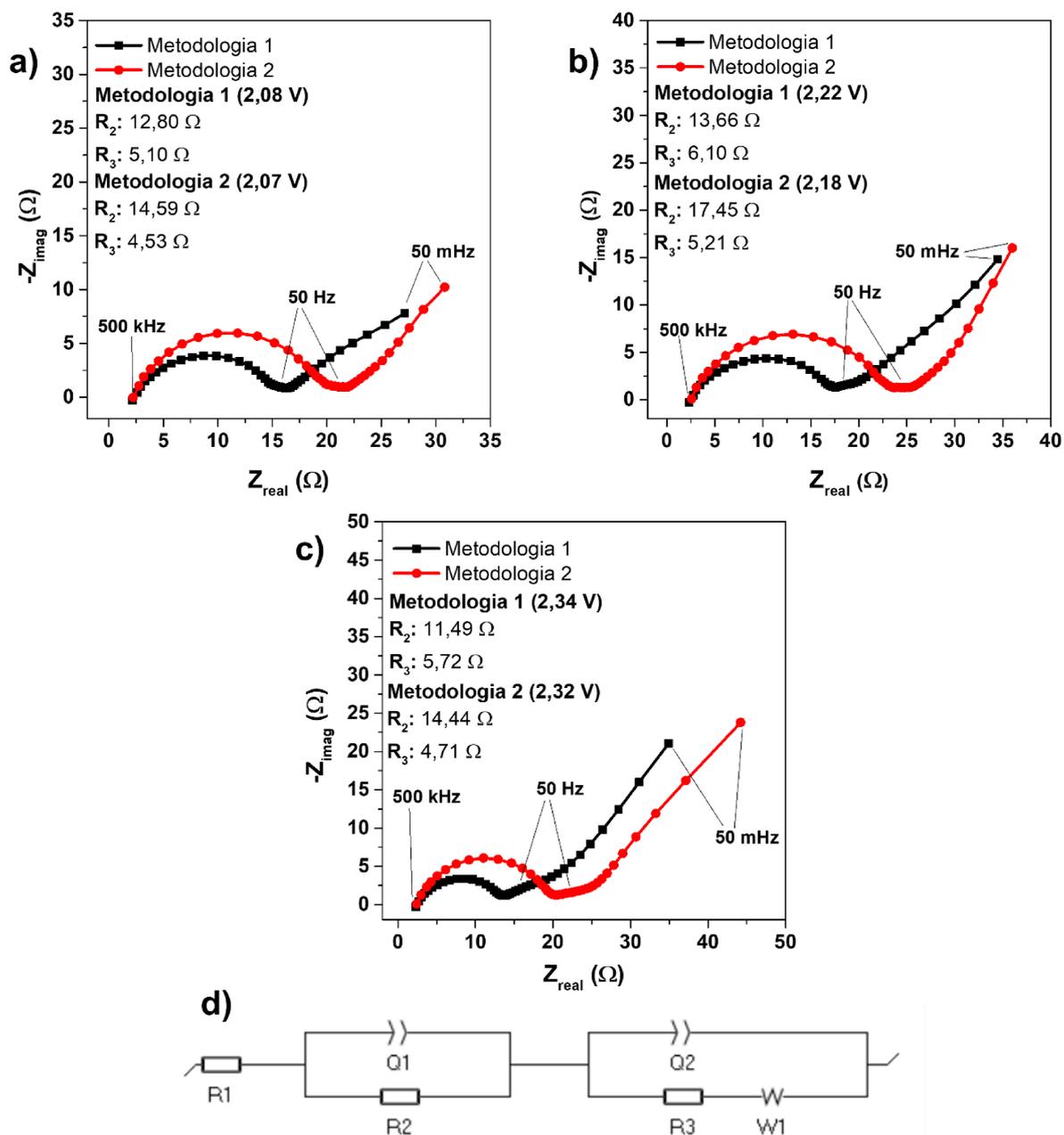
A partir da espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível analisar as resistências relacionadas aos processos redox ocorridos nas células. Dessa forma, como está exposto na figura 24, pode-se verificar os diagramas de Nyquist associados a cada uma das metodologias empregadas nessa seção, assim como o circuito equivalente utilizado nas simulações (87). Para a realização desta técnica, foram realizados previamente cinco ciclos de carga e descarga galvanostática, a fim de estabilizar a célula e determinar os potenciais de cada processo redox da bateria. A partir disso, foram selecionados três potenciais relacionados a cada um desses eventos para se realizar os ensaios de EIEs (2,10 V, 2,20 V e 2,30 V).

Para os dispositivos de lítio-enxofre, o primeiro componente de resistência ( $R_1$ ) está associado ao eletrólito, sendo ele o primeiro ponto do diagrama de Nyquist (início do primeiro semicírculo em altas frequências). Como foi utilizado o mesmo eletrólito em todos os testes,  $R_1$  é semelhante em todas as células montadas. Esse primeiro semicírculo em altas frequências está relacionado aos fenômenos de transferência de carga no ânodo, em que ocorrem os processos difusionais do  $\text{Li}^+$  (100). Os valores de  $R_2$  referentes a tais processos são maiores para a célula cujos cátodos foram preparados pela metodologia 2 do que para aquelas construídas com cátodos obtidos pela metodologia 1 em todos os três potenciais estudados (valores mostrados na figura 24). Como exemplo,  $R_2$  tem valores de 13,66 e 17,45  $\Omega$  para as metodologias 1 e 2 sob faixa de 2,2 V, respectivamente. Essa diferença pode estar associada a maior presença de polissulfetos no ânodo no dispositivo que empregou a metodologia 2, inibindo as transferências de carga nesse processo. No entanto, essa diferença não foi significativa para o desempenho da célula como um todo.

Já na região de média frequência, pode-se constatar um semicírculo quase totalmente suprimido, que está associado aos processos de transferência de carga dos polissulfetos no cátodo (100). A resistência referente a tais fenômenos ( $R_3$ ) é menor que  $R_2$  de uma forma geral devido a passivação do lítio que ocorre por parte dos polissulfetos, prejudicando a condutividade iônica e resultando em uma maior impedância no ânodo se comparado ao cátodo (101). Considerando esse processo, as resistências  $R_3$  encontradas para as células com cátodos preparados pela metodologia 2 são menores do que aquelas observadas para as baterias obtidas com os cátodos desenvolvidos pela metodologia 1 (valores mostrados na figura 24). Como

exemplo, para a metodologia 1, foi simulado um valor de  $R_3$  equivalente a 6,10  $\Omega$ , enquanto para a 2, obteve-se um valor de 5,21  $\Omega$  (a 2,2V). Essas informações corroboram com o que foi constatado pelos demais ensaios eletroquímicos, tendo em vista que a agitação e espalhamento propostos pela metodologia 2 contribuíram para uma transferência de carga mais eficiente no cátodo.

Em regiões de baixa frequência, pode-se observar no diagrama de Nyquist uma linha reta de 45 graus que indica que a impedância está dominada por processos de difusão de íons (ou polissulfetos) no interior do eletrodo (101). Observa-se variação em relação às células preparadas com os cátodos obtidos pelas diferentes metodologias, com atenuação do sinal de corrente alternada para as células preparadas cátodo obtido pela metodologia 1, especialmente nos ensaios a 2,08V, com possível aumento da resistência de difusão. No entanto, apenas esse ensaio não permite a descrição da dinâmica de transporte de íons ou polissulfetos dentro dos materiais ativos dessas baterias.



**Figura 24.** Diagramas de Nyquist referentes aos dispositivos que empregaram a metodologia 1 e 2, sob faixa de potencial de 2,1 V (a), 2,2 V (b) e 2,3 V (c). Circuito equivalente utilizado nas simulações (d).

Ademais, o espalhamento empregado na metodologia 2 se mostrou mais efetivo que o gotejamento utilizado na metodologia 1, tanto do ponto de vista eletroquímico, quanto da reprodutibilidade dos experimentos. Como era possível regular a espessura do doctor blade, os eletrodos cortados de slurries produzidos por

espalhamento apresentavam massas muito mais semelhantes entre si, se comparados aos obtidos pela metodologia 1, em que o gotejamento de dispersão não proporcionava um controle tão rigoroso da massa dos eletrodos.

### 5.1.3 Alteração do tipo de célula utilizado

O segundo parâmetro avaliado foi a diferença do desempenho eletroquímico entre células do tipo T, sistema 1 (figura 20a), e do tipo moeda (*coin cell*), sistema 2 (figura 25).

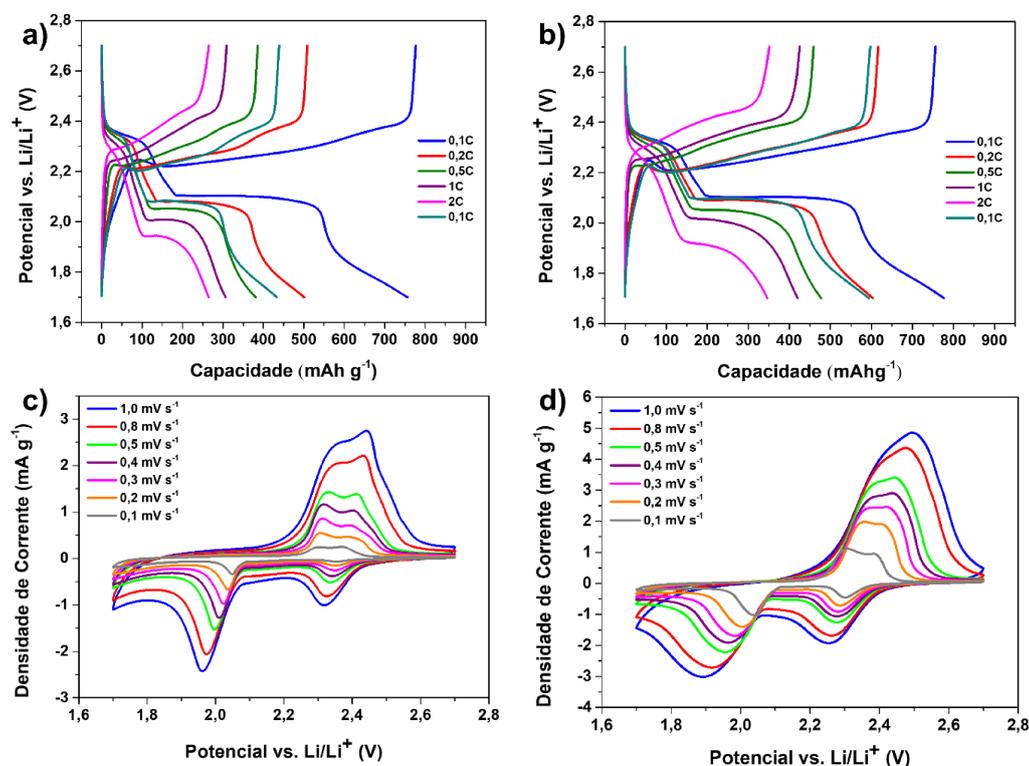


**Figura 25.** Fotografia da célula do tipo moeda ou botão (*coin cell*): componentes (esquerda) e célula fechada (direita).

As células T são frequentemente usadas em estudos de desenvolvimento de baterias e supercapacitores em escala de laboratório pois permitem um controle mais preciso dos parâmetros experimentais (ex.: volume de eletrólito, espessura dos eletrodos), a possibilidade de uso de eletrodos de referência acoplados, bem como uma maior facilidade na recuperação dos materiais (separador, eletrodos e eletrólito) para estudos pós ciclagem. Nessa configuração, há possibilidade de trabalhar com excesso de eletrólito, o que é vantajoso para uma melhor “molhabilidade” (poros dos

eletrodos e do separador ficam totalmente infiltrados pelo eletrólito, melhorando a interface sólido-líquido) o que é essencial para evitar zonas secas, que podem prejudicar a transferência de íons e causar aumento de resistência e *hotspots* térmicos. Além disso, pode influenciar na redução da resistência interna da célula, facilitando a migração dos portadores de carga entre os eletrodos resultando em melhor desempenho da célula em altas taxas de descarga. Já as células tipo moeda são simples de montar, exigindo poucos componentes e etapas de fabricação, além de necessitar de menor quantidade de componentes ativos, e principalmente, de eletrólito. Essas células são fechadas sob pressão, melhorando o contato entre os componentes, diminuindo a resistência.

Inicialmente foram comparadas as curvas de carga e descarga galvanostática (segundo ciclo de cada densidade de corrente) e voltamogramas cíclicos das células produzidas (figura 26). De forma análoga à seção 5.1.2, os gráficos apresentaram perfis usuais para as baterias de lítio-enxofre.



**Figura 26.** Curvas de carga e descarga galvanostáticas (segundo ciclo de cada taxa C) e voltamogramas cíclicos obtidas de células do tipo T (a, c) e do tipo moeda (b, d).

Como discutido na introdução, o processo de funcionamento da bateria de Li-S é complexo e envolve a redução do  $S_8$  sólido no cátodo pelos íons  $Li^+$  provenientes do ânodo, com dissolução de polissulfetos de lítio no eletrólito ( $Li_2S_n$ ,  $4 \leq n \leq 8$ ), intermediários da reação, em potenciais em torno de 2,3V. Em seguida, em torno de 2,1V, os LiPS de cadeia curta (presentes na fase líquida) são reduzidos para formar  $Li_2S$  sólido. Isso acontece durante a descarga da bateria. Na carga, ocorre o processo inverso, não necessariamente passando pelos mesmos intermediários de reação que na descarga. Para permitir as reações de oxirredução de cinética rápida a partir do  $S_8$  sólido levando aos LiPS em fase líquida, é necessária uma quantidade adequada/suficiente de eletrólito, principalmente para cátodos com alto teor de enxofre (102). Fatores como solubilidade dos LiPS no eletrólito, viscosidade da solução de LiPS e a compatibilidade química entre o eletrólito contendo os polissulfetos de lítio e o cátodo tem influência decisiva no funcionamento das células de Li-S (102,103). A alta solubilidade dos LiPS no eletrólito leva ao problema já descrito anteriormente como “*shuttle effect*”, isto é, o transporte indesejado de polissulfetos de lítio ( $Li_2S_6$ ,  $Li_2S_4$ , etc.) solúveis entre o cátodo e o ânodo durante os ciclos de carga e descarga, causando perda de material ativo, reações parasitas no ânodo de lítio metálico, autodescarga e redução da eficiência da bateria (102,104). Portanto, a quantidade adequada de eletrólito é um fator importante a ser determinado. Um volume excessivo de eletrólito leva a solubilização de uma maior quantidade de polissulfetos de lítio e favorecer o efeito “shuttle”, levando a uma menor densidade de energia prática. Por outro lado, um volume insuficiente pode resultar em baixa molhabilidade dos eletrodos e aumento da resistência interna, comprometendo a eficiência da bateria.

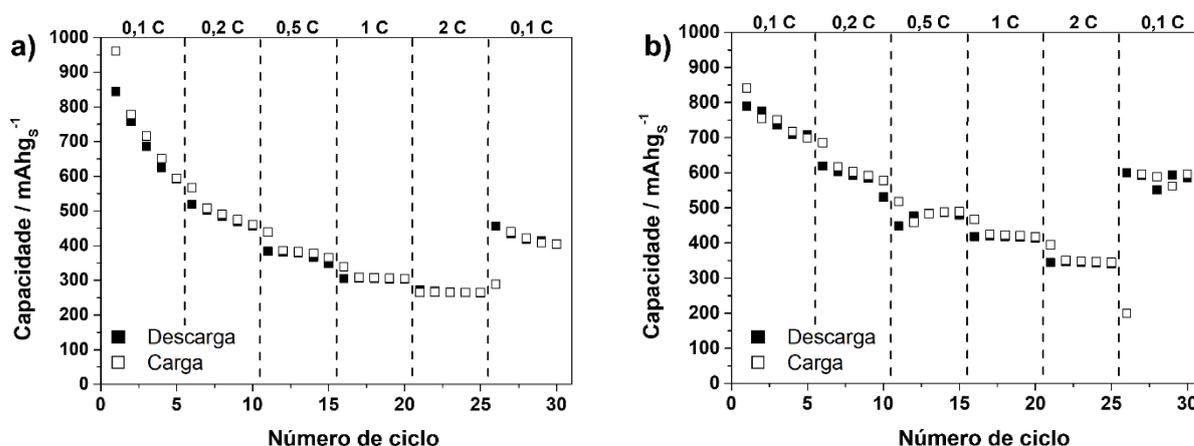
Apesar das semelhanças entre os perfis das curvas de carga e descarga, os valores encontrados de capacidade específica para ambos os sistemas diferem em todas as densidades de corrente aplicadas (figura 28). A 0,1C, foi obtido  $844 \text{ mAhg}^{-1}$  para célula do tipo T e  $790 \text{ mAhg}^{-1}$  para a *coin cell* (no primeiro ciclo). Esses valores caem para  $593 \text{ mAhg}^{-1}$  e  $708 \text{ mAhg}^{-1}$ , respectivamente, no quinto ciclo. O maior valor encontrado no ciclo inicial para o sistema 1 pode ser atribuído ao fato de que a quantidade de eletrólito inserida na célula T (600  $\mu\text{L}$ , o que leva a uma relação entre o volume de eletrólito e a massa de enxofre entre 300-450  $\mu\text{L mg}^{-1}$ ) é

consideravelmente maior que na *coin cell* (fixada em  $50 \mu\text{L mg s}^{-1}$ , em que o volume variava entre 40 e  $60 \mu\text{L}$ ), tendo em vista que, ao se infiltrar nos poros do material em maior quantidade (maior molhabilidade), o eletrólito “disponibiliza” mais enxofre para que ocorram as reações de oxirredução (maior quantidade de LiPS formados) responsáveis pelo funcionamento da bateria. Isso, num primeiro momento, é favorável (maior capacidade para a bateria na célula T no primeiro ciclo). No entanto, a queda de 30% da capacidade específica entre o primeiro e quinto ciclo (a 0,1C) na célula T foi superior ao que foi obtido para a *coin cell* nos mesmos ciclos (10% de redução), o que também pode ser explicado pela quantidade de eletrólitos de ambos os sistemas. Como já destacado, na célula T, com excesso de eletrólito, a solubilidade dos polissulfetos de lítio ( $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ , etc.) aumenta significativamente. Isso reduz a sua saturação, levando a um *shuttle effect* mais intenso, pois os polissulfetos dissolvidos podem migrar livremente (difundir-se através do eletrólito) entre o cátodo e o ânodo. No ânodo, os LiPS podem reagir com o lítio metálico. Essas reações reduzem os LiPS ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $4 \leq n \leq 8$ ) a espécies menores, como o  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e o  $\text{Li}_2\text{S}$ , formando depósitos insolúveis sobre o ânodo. Como resultado, ocorre perda irreversível de “enxofre ativo”, reduzindo a capacidade da bateria ao longo dos ciclos. Além disso, esse depósito de produtos insolúveis pode criar uma interface irregular e resistiva. Isso reduz a condutividade iônica e aumenta a resistência interfacial. Esse efeito continua ao longo dos ciclos. Ao retornar para a taxa de 0,1C, percebe-se que a *coin cell* continuou apresentando valores superiores de capacidade específica, com menores perdas, além de apresentar menor variação no mesmo intervalo. Enquanto o sistema 1 exibiu queda de 12% após os últimos cinco ciclos, o 2 reduziu em apenas 2%, corroborando com o que foi discutido para a mesma densidade de corrente no início do ensaio de carga e descarga galvanostática. Na célula T, a presença dos polissulfetos de lítio pode ser verificada pela coloração avermelhada do eletrólito após a célula ser submetida aos ensaios eletroquímicos (figura 27). Deve-se destacar que o *shuttle effect* não é completamente suprimido pelo emprego de menor quantidade de eletrólito na célula tipo moeda, mas os dados demonstram que há melhora significativa.



**Figura 27.** Eletrólito do sistema 1 após ser submetido aos testes de carga e descarga galvanostática e voltametria cíclica.

Nas densidades de corrente de 0,5C a 2C, a célula do tipo T e *coin cell* não apresentaram diferenças de queda de capacidade (considerando as variações ao longo dos 5 ciclos em cada taxa C) tão consideráveis como sob 0,1C (e também a 0,2C), como pode ser observado na figura 28. Apesar disso, o sistema 2 apresentou valores superiores em todos os ciclos, o que demonstrou sua superioridade eletroquímica quando submetido a diferentes taxas C. A maior perda de material ativo ocorrida na primeira densidade de corrente na célula T foi um dos fatores que resultaram no desempenho inferior, como já discutido. Ademais, as pressões exercidas nos sistemas foram diferentes, tendo em vista que o 1 foi pressionado manualmente e que o 2 foi selado por prensa automática com pressão pré-determinada, o que influencia o contato elétrico dos eletrodos com os outros componentes das células. Isso é um fator determinante levando em consideração o caráter isolante do enxofre elementar e as densidades de corrente mais altas, pois um contato elétrico menos eficiente pode ocasionar variações consideráveis na resistência interna das células.

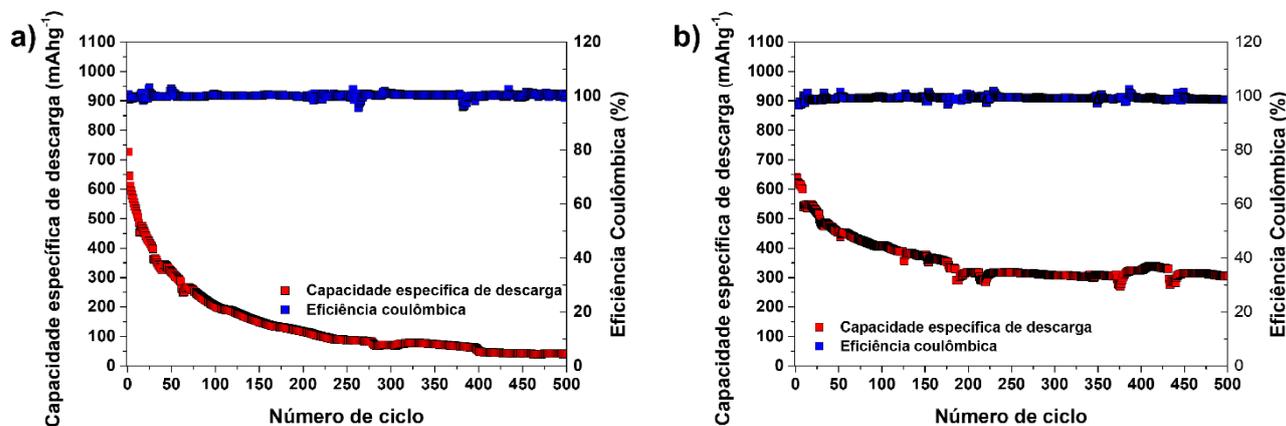


**Figura 28.** Capacidades específicas sob diferentes densidades de corrente em função do número de ciclos para os sistemas 1 (a) e 2 (b).

Após realizar os testes de ciclagem a 0,5C por 500 ciclos, foram constatadas informações cruciais para determinação do desempenho das células (figura 29). Assim como foi percebido nos ensaios de carga e descarga em diferentes taxas C, o primeiro ciclo na célula do tipo T apresentou capacidade maior, mas ela foi superada nos ciclos seguintes, tendo em vista a queda considerável. Decorridos 100 ciclos, a *coin cell* mantinha 64% da capacidade inicial e a célula T apresentava 28%. Finalizados os 500 ciclos, o sistema 2 apresentou retenção de 47%, enquanto o sistema 1 apresentou apenas 6%, comprovando a superioridade da *coin cell* na supressão dos problemas relacionados à longevidade desse tipo de dispositivo, além de ser um resultado compatível com o que é encontrado na literatura. Embora tenham sido encontradas tamanhas diferenças entre os sistemas, as eficiências coulômbicas de ambos permaneceram entre 98% e 100% ao longo de todos os ciclos, o que demonstra a reversibilidade dos dois.

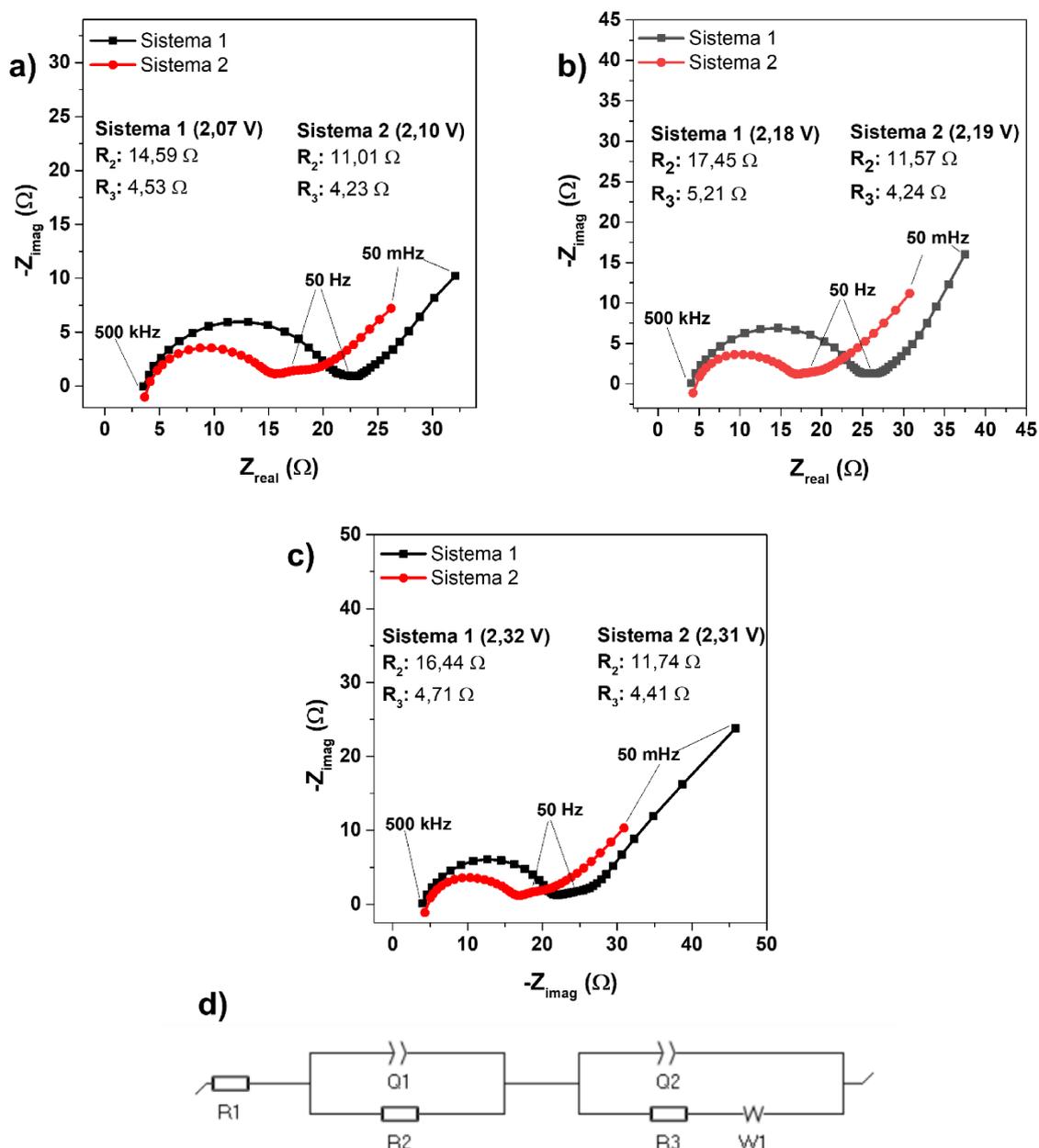
As principais hipóteses consideradas para o melhor desempenho da *coin cell* na ciclagem foram extrapoladas dos ensaios anteriores, a exemplo da diferença do volume de eletrólito empregada, que pode ter permitido a perda irreversível de enxofre para a solução. Outro fator é a perda do eletrólito ao longo da ciclagem na célula do tipo T (após vários ciclos de carga/descarga), tendo em vista que, como ela é selada de forma manual por rosqueamento, ocorre evaporação considerável do eletrólito

(com 500 ciclos a célula praticamente está seca), impedindo a ocorrência das reações redox e contribuindo nas baixíssimas capacidades desse sistema.



**Figura 29.** Ensaio de estabilidade cíclica por 500 ciclos a 0,5C para os dispositivos que empregaram o sistema 1 (a) e sistema 2 (b).

A superioridade da *coin cell* em comparação a célula do tipo T é corroborada através da espectroscopia de impedância eletroquímica (figura 30). Tanto  $R_2$ , como  $R_3$  foram menores para o primeiro sistema (11,57 e 4,24  $\Omega$ , respectivamente, para a faixa de 2,2 V), tendo em vista a maior permanência de enxofre e polissulfetos no cátodo, favorecendo a transferência de carga no material do eletrodo e diminuindo o envenenamento do lítio (figura 30b). A hipótese de vazamento de LiPSs para o eletrólito no sistema 1 é reafirmada pelos valores encontrados, sendo  $R_2$  igual a 17,45  $\Omega$  e  $R_3$  equivalente a 5,21  $\Omega$ . Novamente, o mesmo comportamento se mantém para os três potenciais aplicados nos testes de impedância, como se pode perceber pelas figuras 30a e 30c.

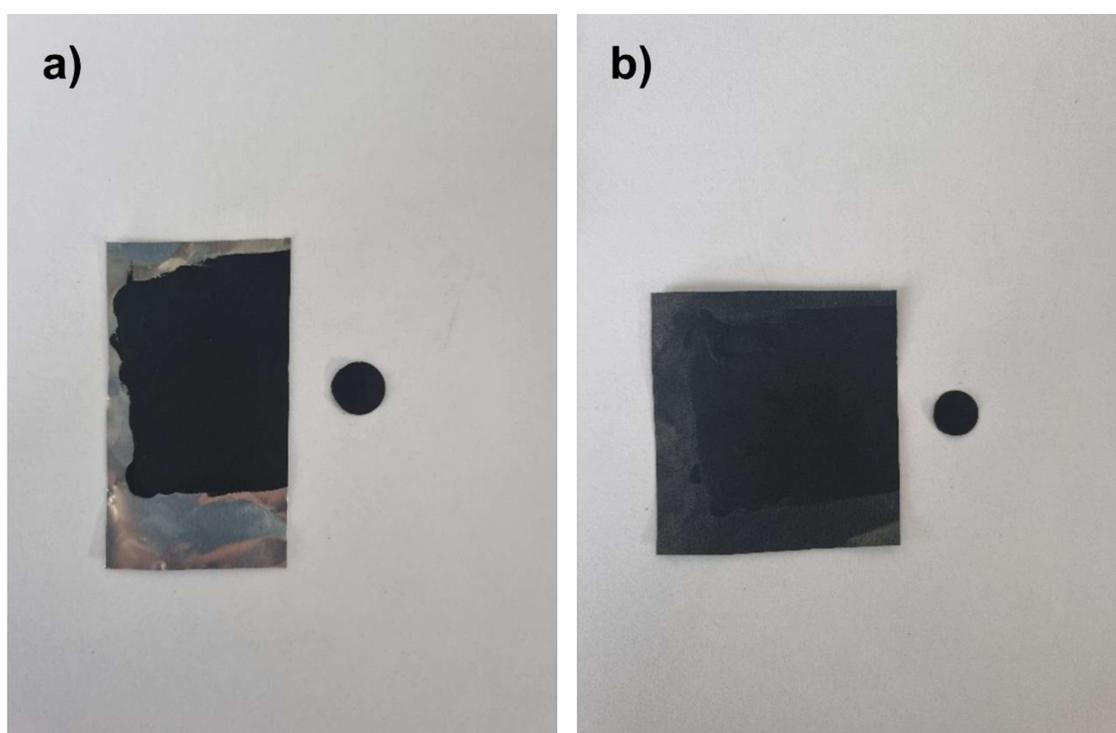


**Figura 30.** Diagramas de Nyquist referentes aos sistemas 1 e 2, referentes às faixas de 2,1 V (a), 2,2 V (b) e 2,3 V (c).

Portanto, pode-se afirmar que a *coin cell* teve um desempenho superior à célula do tipo T, levando em conta todos os ensaios eletroquímicos realizados. Além de exibir valores de capacidade específica superiores em diferentes densidades de corrente, o sistema 2 apresentou uma maior estabilidade quando submetido a longas ciclagens.

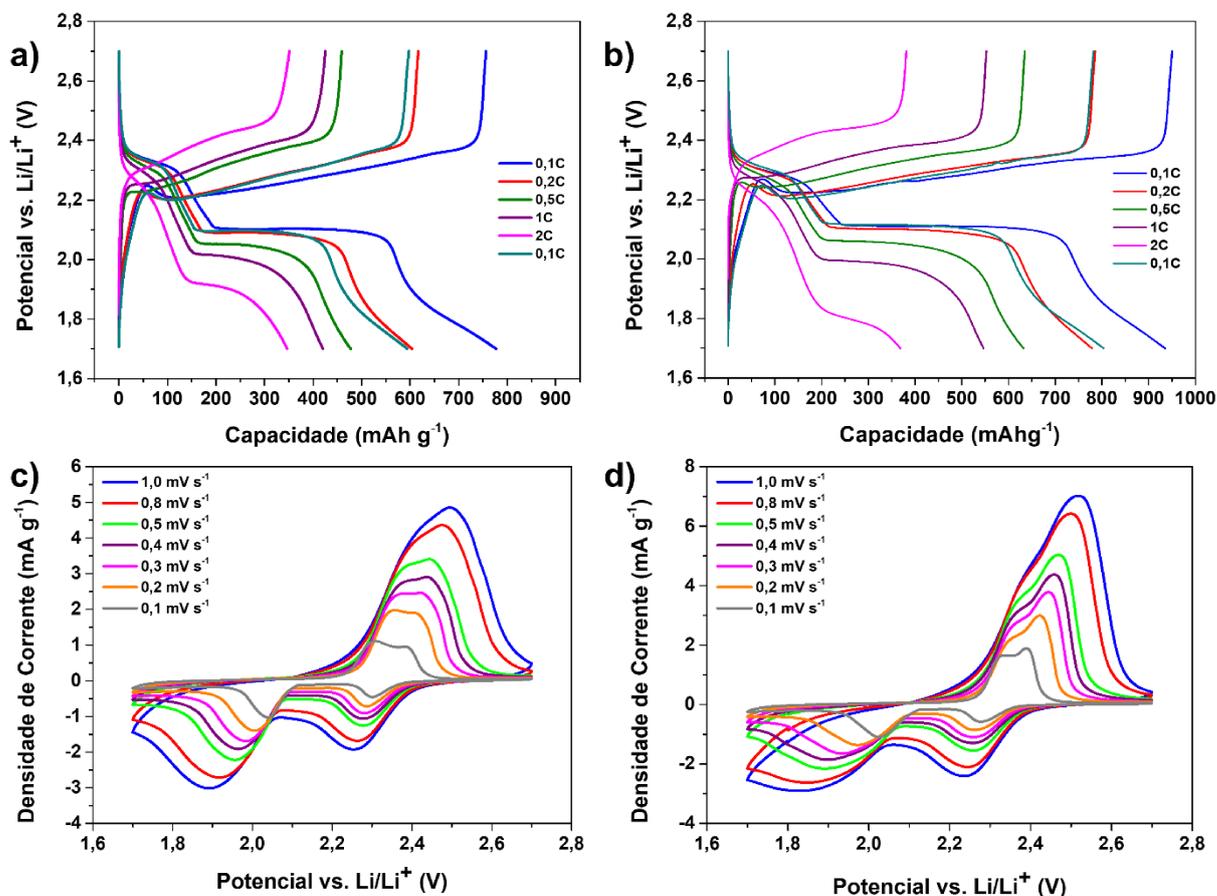
#### 5.1.4 Alteração do coletor de corrente

Após a definição de que o sistema utilizando a *coin cell* era superior eletroquimicamente se comparado à célula do tipo T, prosseguiu-se com o processo de otimização ao modificar o coletor de corrente empregado nas baterias. Um deles era o disco de alumínio convencional (coletor 1, figura 31a), enquanto o outro era o disco do mesmo material, mas revestido com carbono em ambas as faces (coletor 2, figura 31b).



**Figura 31.** Filme espalhado sob coletor 1 (a) e coletor 2 (b).

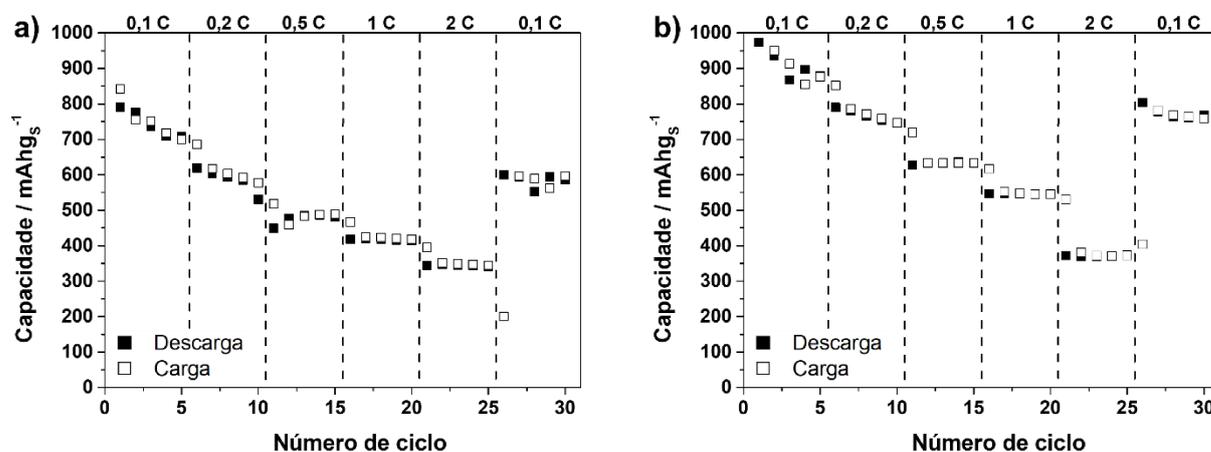
Assim como nas análises anteriores, de início foram comparadas as curvas de carga e descarga galvanostática e voltamogramas cíclicos (figura 32), nas quais constatou-se novamente a ocorrência das reações características das baterias de lítio-enxofre.



**Figura 32.** Curvas de carga e descarga galvanostáticas (segundo ciclo de cada taxa C) e voltamogramas cíclicos obtidas de células utilizando coletor de alumínio (a, c) e coletor de alumínio revestido de carbono (b, d).

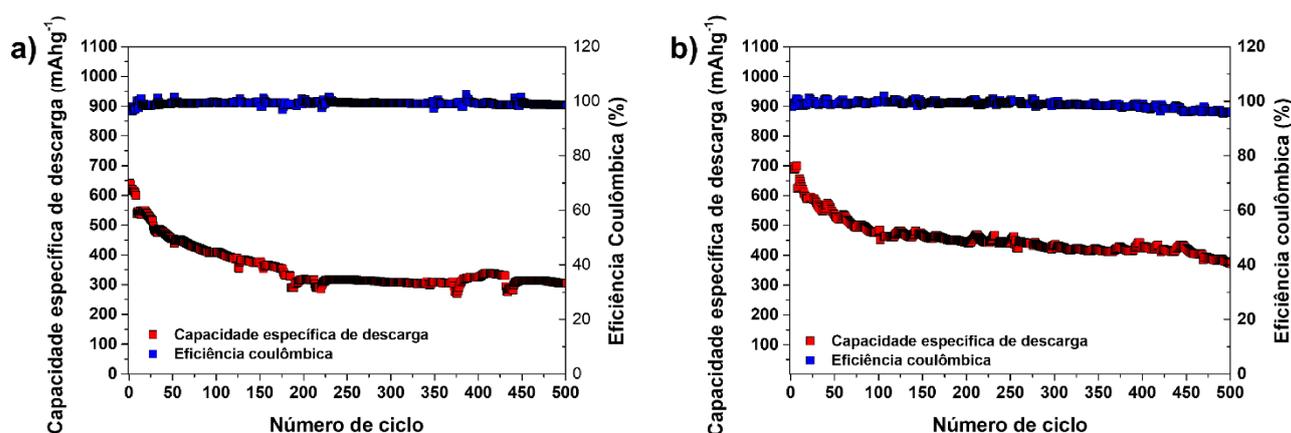
Os valores de capacidade específica de descarga encontrados para ambos os sistemas apresentaram variações similares entre os ciclos de mesma densidade (10% de queda em 0,1C e 1% de queda em 2C). No entanto, em todas as taxas C testadas, foram obtidos valores maiores para a bateria com coletor 2, como  $974 \text{ mAhg}^{-1}$  a 0,1C, comparado a  $790 \text{ mAhg}^{-1}$  atingido pela bateria contendo coletor 1 (figura 33). O principal fator relacionado a essa superioridade é a menor resistência interfacial entre o material ativo e coletor de corrente 2, tendo em vista a alta condutividade elétrica do carbono e a maior adesão do material ao coletor (105). As capacidades específicas mais altas nas densidades de corrente 1C e 2C corroboram com essa informação ( $547$  e  $372 \text{ mAhg}^{-1}$ , respectivamente, comparados aos  $414$  e  $341 \text{ mAhg}^{-1}$

do coletor 1), pois são as taxas em que a natureza isolante do enxofre prejudica mais o desempenho das células.



**Figura 33.** Capacidades específicas sob diferentes densidades de corrente em função do número de ciclos para os dispositivos que empregaram o coletor 1 (a) e 2 (b).

Ao retornar para a densidade de corrente 0,1C, percebeu-se que o sistema com o coletor 1 apresentou maior queda de capacidade, mantendo 75% da capacidade dos ciclos iniciais, enquanto o dispositivo contendo o coletor 2 manteve 86% do mesmo parâmetro. Essa retenção comprova a maior efetividade do carbono para o tipo de bateria testado levando em consideração análises em poucos ciclos.



**Figura 34.** Ensaios de estabilidade cíclica por 500 ciclos a 0,5C para os dispositivos que empregaram o coletor 1 (a) e coletor 2 (b).

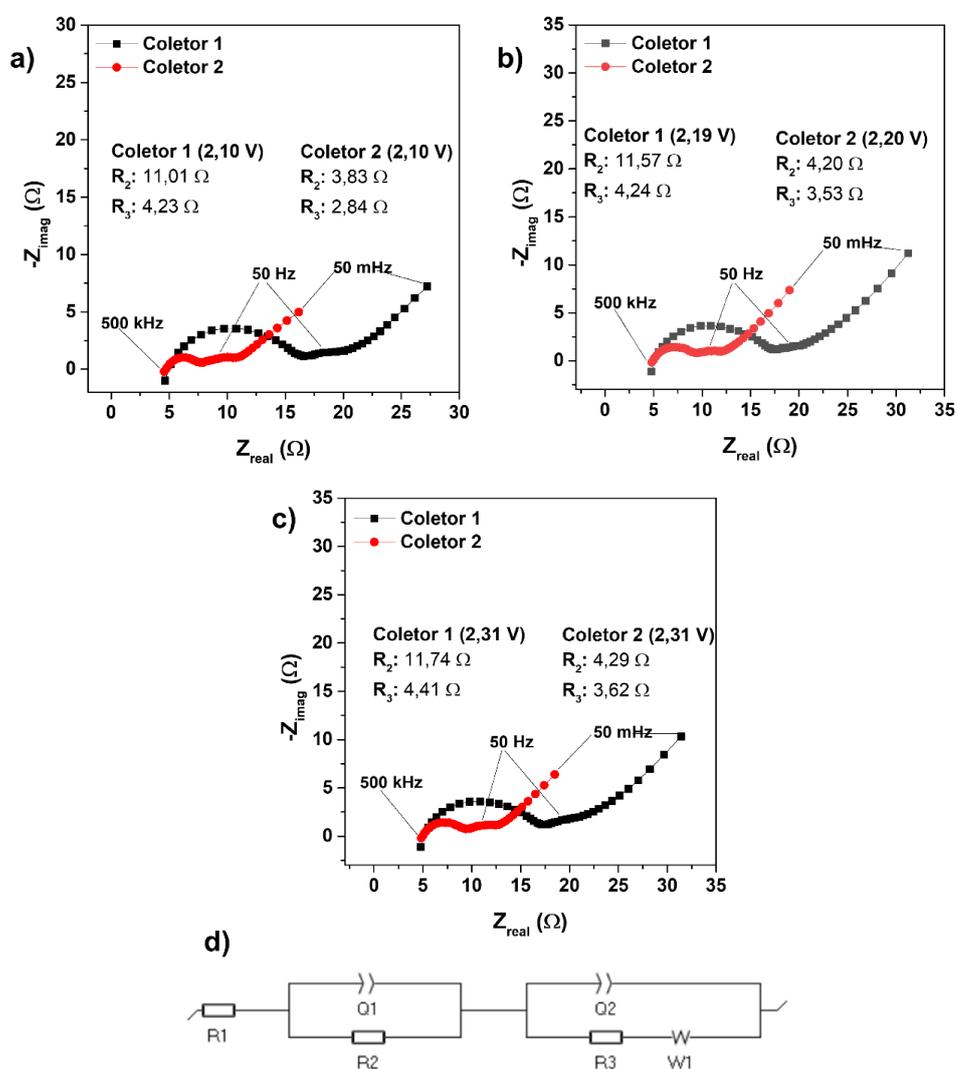
Os próximos ensaios realizados foram as ciclagens ao longo de 500 ciclos a 0,5C, em que se pôde perceber novamente as vantagens do uso de coletor de corrente revestido com carbono (figura 34). Desde os ciclos iniciais foram obtidas capacidades específicas mais altas para o dispositivo empregando o coletor 2, comparando-se a atingida pela célula utilizando o coletor 1. Tal superioridade se manteve após 100 ciclos de carga e descarga, em que a bateria construída com o coletor de alumínio recoberto com carbono exibiu retenção de 70% da capacidade, enquanto a outra (com coletor de Al) apresentou 64%. Decorridos os 500 ciclos, o alumínio revestido com carbono novamente se mostrou mais eficiente na aplicação para baterias de lítio-enxofre, pois manteve 54% do valor inicial obtido, 7% a mais do que se constatou para a célula baseada no alumínio convencional. No que tange as eficiências coulômbicas, o sistema utilizando o coletor 1 variou entre 98 e 100% e o que empregou o coletor 2 se alterou entre 96 e 100%, o que é congruente com os resultados encontrados na literatura.

Além de uma melhor retenção da capacidade específica, o sistema que utilizou o alumínio revestido com carbono apresentou maiores valores em todos em todos os ciclos, se comparado ao coletor convencional. Esse era o resultado esperado para este ensaio, tendo em vista a utilização de um material mais condutor nesse tipo de dispositivo que se baseia em um material isolante.

Ademais, é descrito na literatura que eletrólitos orgânicos podem promover a corrosão do alumínio ao longo dos processos de carga e descarga da bateria, principalmente em ensaios longos, a exemplo do que foi realizado neste trabalho (500 ciclos) (106). Nesse cenário, o revestimento do coletor de corrente com carbono protege o metal desse fenômeno, ao fornecer uma camada que impede a ocorrência de reações paralelas entre o alumínio e os íons do eletrólito (107). Isso é perceptível pelos resultados eletroquímicos obtidos pela ciclagem, em que se obteve valores de capacidade superiores às baterias em que se empregou o coletor 1, assim como foi encontrado uma retenção de capacidade também melhor.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica confirmou a tendência esperada para o uso de coletor de corrente revestido com carbono (figura 35b), pois ao fornecer uma maior condutividade ao coletor, os processos de transferência de carga são facilitados, reduzindo a resistência associada ao cátodo

( $R_3 = 4,24 \Omega$  para o coletor 1 e  $R_3 = 3,53 \Omega$  para o coletor 2, na faixa de 2,2 V). Além disso, ao formar uma interface eletrodo/eletrólito mais favorável, a difusão de íons  $\text{Li}^+$  é melhorada utilizando um coletor com revestimento, o que justifica a menor resistência associada ao ânodo, em que  $R_2$  foi de 4,20  $\Omega$  para o coletor 2 e 11,57  $\Omega$  para o coletor 1 (108,109). É importante destacar que os valores encontrados para as demais faixas de potencial corroboram com o que foi dito, tendo em vista que seguem o mesmo comportamento (figura 35a e 35c).



**Figura 35.** Diagramas de Nyquist referentes aos dispositivos que empregaram o coletor 1 e 2, referentes às faixas de potencial 2,1 V (a), 2,2 V (b) e 2,3 V (c).

Por fim, pôde-se concluir que o coletor de corrente revestido com carbono foi determinante para obtenção de resultados eletroquímicos melhores, principalmente no que tange a estabilidade eletroquímica de carga e descarga. Ao fornecer uma matriz mais favorável para ocorrência dos processos redox, foram constatados maiores valores de capacidade específica, uma taxa de retenção após 500 ciclos superior e resistências associadas aos eletrodos menores.

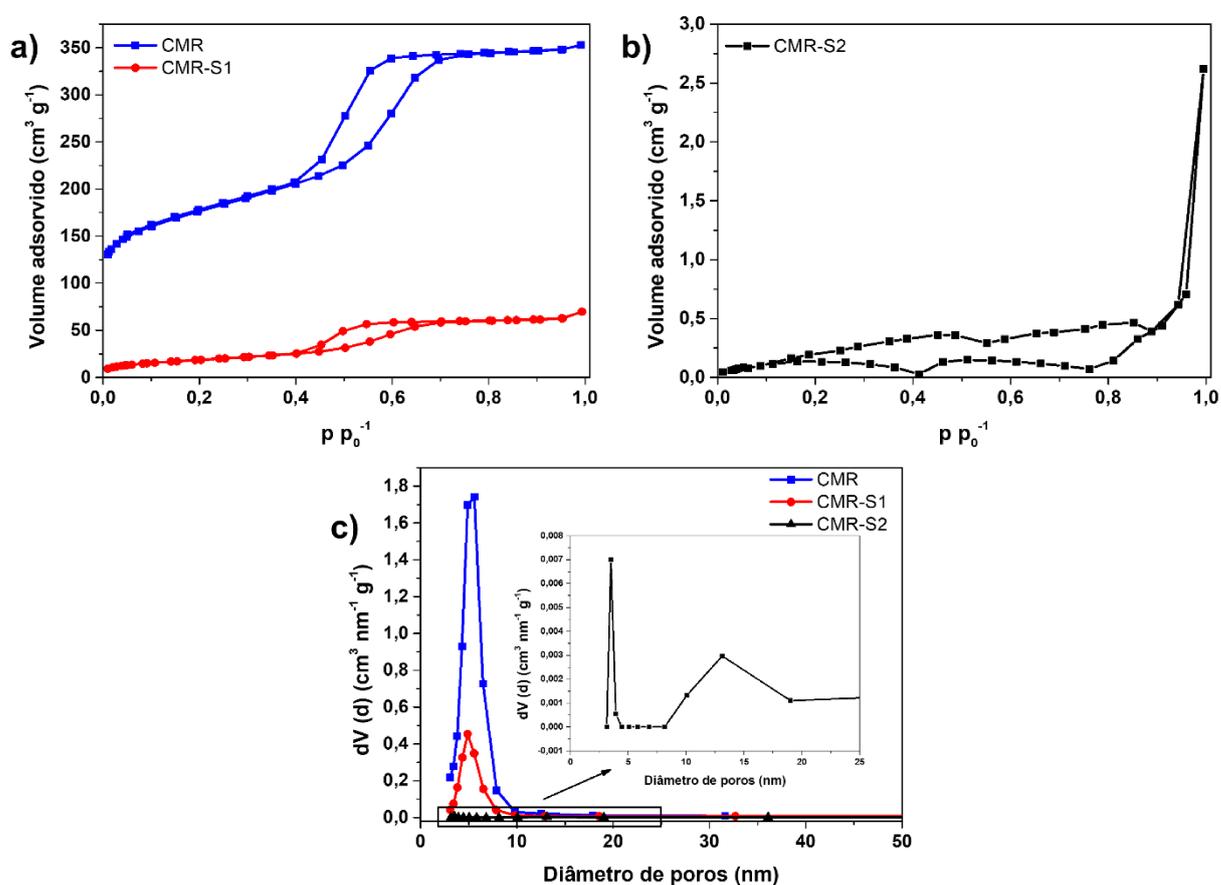
## **5.2 Desenvolvimento de baterias de lítio-enxofre por metodologia otimizada empregando carbono mesoporoso incorporado com enxofre sintetizado a partir de resorcinol**

Nessa etapa serão apresentados e discutidos os resultados envolvendo a síntese de carbono mesoporoso (nomeado CMR) a partir de resorcinol empregando o surfactante F127 e o tereftalaldeído como agente de reticulação; sua incorporação com enxofre empregando duas proporções mássicas de S:C, 1:1 (chamado de CMR-S1) e 2:1 (denominado CMR-2), a produção de pastas e filmes de eletrodos e a construção e caracterização eletroquímicas de baterias de Li-S pela metodologia otimizada na seção anterior. Busca-se avaliar a influência da quantidade de enxofre incorporada no carbono mesoporoso, bem como da fonte de carbono (em comparação com o material desenvolvido pela equipe do projeto Mover discutido na seção anterior) no desempenho eletroquímico das baterias de Li-S.

### **5.2.1 Caracterização morfológica e textural do carbono sintetizado e do material incorporado com enxofre**

A fim de avaliar os parâmetros texturais do carbono poroso sintetizado e os materiais incorporados com enxofre, foi feita uma análise dos dados obtidos pela fisissorção de nitrogênio. Assim como os materiais analisados na seção anterior, que foram produzidos pelo mesmo método (*solvent-free*), CMR e CMR-S1 exibiram isotermas do tipo IV (figura 36a), com histerese H2, demonstrando seus perfis mesoporosos, que são confirmados pelo gráfico de distribuição de poros por BJH

(figura 36c) (86). Neste caso, o volume de gás adsorvido também foi menor para o compósito, tendo em vista que os sítios de adsorção estavam ocupados pelo enxofre. No entanto, para CMR-S2, incorporado em uma proporção 2:1 de enxofre e carbono, foi obtida uma isoterma (figura 36b) com perfil híbrido do tipo II (típica de materiais não porosos, como o  $S_8$ ) e tipo IV (sólido mesoporoso) (66). Houve uma maior redução do volume de nitrogênio adsorvido para tal material, indicando um preenchimento maior dos poros pelo enxofre adicionado em maior quantidade.



**Figura 36.** Isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  de CMR, CMR-S1 (a) e CMR-S2 (b); distribuição de poros obtido pelo método BJH (c).

A área superficial específica calculada pelo método BET demonstra o impacto do grau de incorporação de enxofre no carbono, tendo em vista que ela diminuiu conforme se aumentou o teor de enxofre incorporado, sendo elas  $631 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para CMR,  $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para CMR-S1 e  $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para CMR-S2. Outros parâmetros texturais,

como mostrado na tabela 2, também seguem o mesmo comportamento, a exemplo do volume total de poros, área externa e área de microporos. É importante salientar ainda, que o volume de microporos de ambos os materiais incorporados foi zero, enquanto o de mesoporos diminuiu gradativamente conforme aumentou-se o teor de enxofre. Pode-se inferir que o enxofre é adsorvido primeiramente nos microporos, tendo em vista que apresentam sítios de adsorção mais fortes (110).

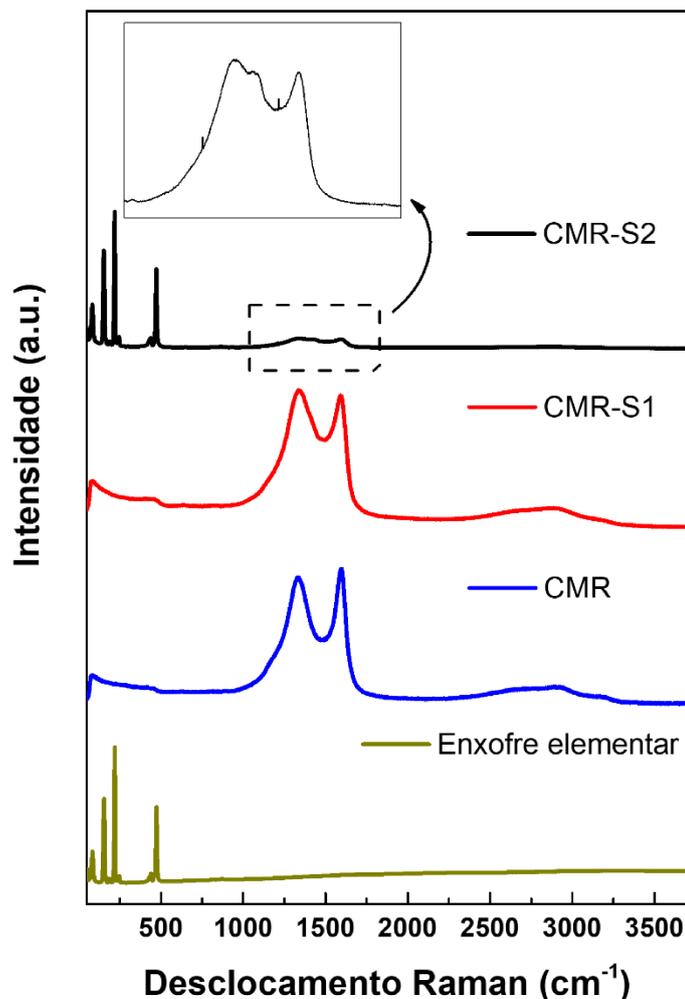
**Tabela 2:** Parâmetros texturais dos materiais CMR e CMR-S1 e CMR-S2 obtidos por fisissorção de nitrogênio a 77 K e composição química obtida por análise elementar.

Material	$S_{BET}$	$P_D$	$V_{total}$	$V_{meso}$	$V_{micro}$	$S_M$	$S_E$	%C <sup>a</sup>	%H <sup>a</sup>	%N <sup>a</sup>	%S <sup>a</sup>
CMR	631	4,9	0,546	0,379	0,108	260	370	89,0	0,8	0	0,0
CMR-S1	68	4,9	0,108	0,108	0	0	68	56,1	0,3	0	41,2
CMR-S2	0,5	3,5	0,005	0,005	0	0	0,5	38,7	0,2	0	60,1

$S_{BET}$ : área superficial específica calculada pelo método BET ( $m^2 g^{-1}$ );  $P_D$ : diâmetro de poros médio calculado pelo método BJH (nm);  $V_{total}$ : volume total de poros obtido em  $P/P_0 = 0,99$  ( $cm^3 g^{-1}$ );  $V_{meso}$ : volume de mesoporos calculado pelo método BJH ( $cm^3 g^{-1}$ );  $V_{micro}$ : volume de microporos calculado pelo método t-plot ( $cm^3 g^{-1}$ );  $S_M$ : área dos microporos calculada pelo método t-plot ( $m^2 g^{-1}$ );  $S_E$ : área externa calculada pela subtração de  $S_{BET} - S_M$  ( $m^2 g^{-1}$ ); <sup>a</sup>: composição obtida por análise elementar.

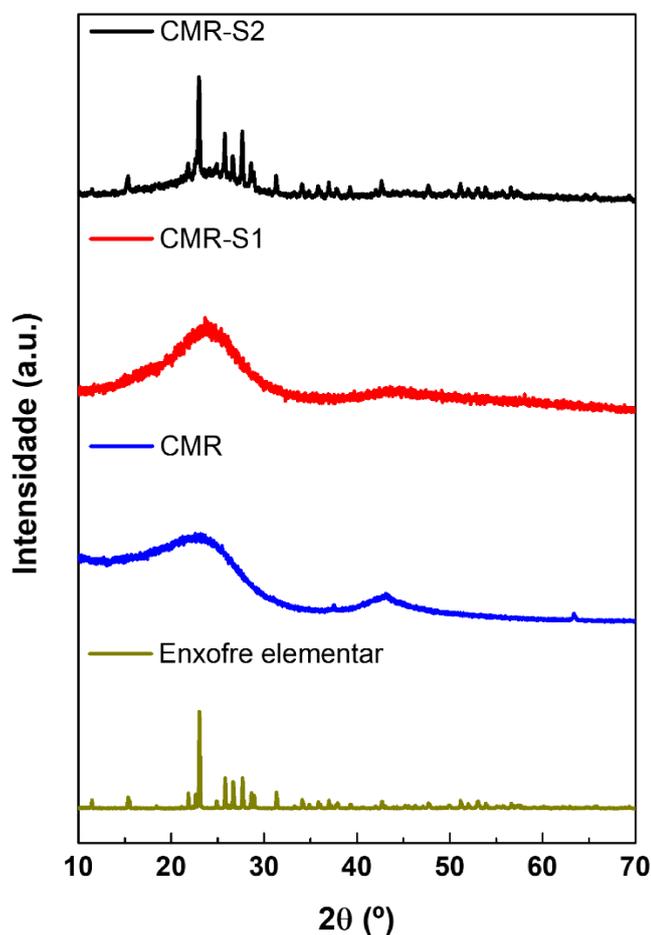
O emprego da espectroscopia Raman mostrou outras características dos materiais (figura 37), dentre as quais se destaca a presença das bandas D ( $1330 cm^{-1}$ ) e G ( $1590 cm^{-1}$ ), típicas de carbonos. A proporção  $I_D/I_G$  foi próxima de 1 para o precursor (0,94) e os compósitos (1,04 e 1,08), revelando que as diferentes incorporações não alteraram o perfil amorfo do material (92). Os espectros também mostraram que CMR-S1 não apresentou picos relativos ao enxofre, mostrando que este estava infiltrado nos poros da matriz carbonácea, mas CMR-S2 exibiu sinais

intensos entre 40 e 500  $\text{cm}^{-1}$ , um indício de que o enxofre estava cobrindo a superfície do carbono, além de estar infiltrado nos poros.



**Figura 37.** Espectros Raman do enxofre elementar, CMR, CMR-S1 e CMR-S2.

A difração de raios X (figura 38) corroborou com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman, tendo em vista a presença de picos em  $2\theta = 26^\circ$  e  $44^\circ$  para CMR, CMR-S1 e CMR-S2, que foram atribuídos aos planos (002) e (101), respectivamente, de carbono grafítico, cujo sistema cristalino era hexagonal (JCPDS 89-8487). Assim como foi percebido para os materiais da seção anterior, o alargamento dos picos se deve ao caráter amorfo do carbono e formação de nanoestruturas.

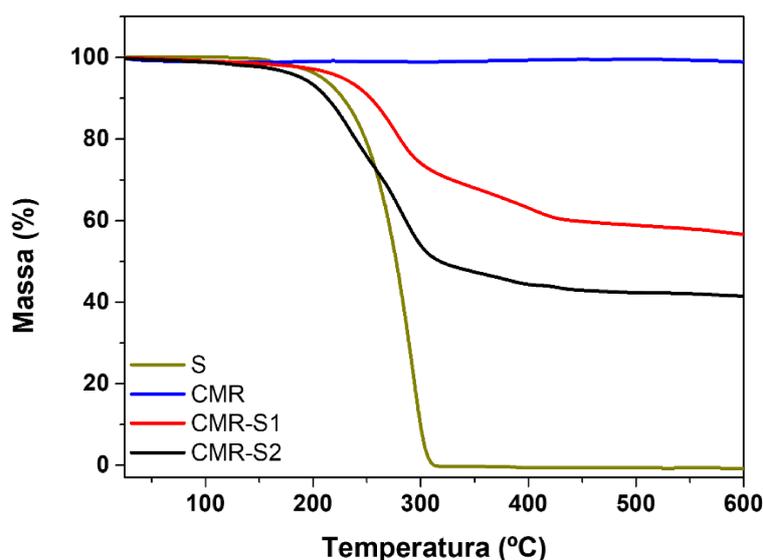


**Figura 38.** Difratogramas de raios X do enxofre elementar, CMR, CMR-S1 e CMR-S2.

No entanto, enquanto em CMR e CMR-S1 foram constatados apenas os picos descritos acima, percebeu-se picos sobrepostos ao do carbono para CMR-S2 em  $2\theta = 23^\circ, 25,9^\circ, 27,8^\circ, 28,7^\circ$  e  $31,4^\circ$ . Eles foram atribuídos, respectivamente, aos planos (222), (026), (040), (313) e (044) do enxofre elementar, cujo sistema cristalino é ortorrômbico. Assim como foi concluído pelos espectros Raman, pode-se dizer que o enxofre está infiltrado apenas nos poros de CMR-S1, mas em CMR-S2, o elemento também está adsorvido na superfície externa (111,39).

A técnica de termogravimetria, utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais, também complementou as informações agregadas até o momento. Através das curvas TG (figura 39), foram constatadas perdas mássicas totais de 38% entre 165 e 447 °C para CMR-S1 e de 56% entre 146 e 406 °C para CMR-S2. Todas as

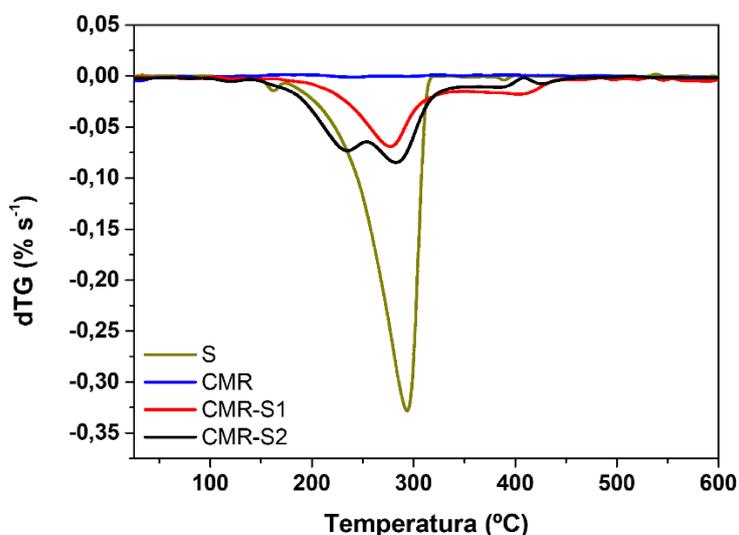
quedas foram referentes a saída do enxofre do material, tendo em vista que a curva TG do S<sub>8</sub> apresentou uma perda total de massa entre 143 e 325 °C. As composições de enxofre obtidas por análise elementar (41,1% para CMR-S1 e 60,1% para CMR-S2), como mostram a tabela 2, reafirmam a possibilidade de quantificar o teor de material ativo incorporado na matriz carbonácea por termogravimetria. É importante destacar também, que da mesma forma que CMT, o hospedeiro CMR não apresentou perdas significativas de massa ao longo dos experimentos, devido a sua estabilidade em atmosfera de nitrogênio. Portanto, assumiu-se que o material CRM-S1 tem 38% de enxofre, enquanto o CMR-S2, 56%. Esses valores foram utilizados para cálculos nos experimentos eletroquímicos.



**Figura 39.** Curvas termogravimétricas do enxofre elementar, CMR, CMR-S1 e CMR-S2.

A curvas dTG dos compósitos (figura 40) dão indícios de que o enxofre está infiltrado nos poros do hospedeiro de carbono, tendo em vista que os eventos ocorreram em faixas mais amplas de temperatura para CMR-S1 e CMR-S2, se comparados ao resultado de S<sub>8</sub>, mostrando a necessidade de temperaturas maiores para que todo o enxofre fosse perdido (112). Ademais, pode-se destacar que para CMR-S1 foram observados dois eventos de perda de massa (máximos na dTG de 275 °C, 405 °C), enquanto percebeu-se três para CMR-S2 (máximos na dTG de 233 °C,

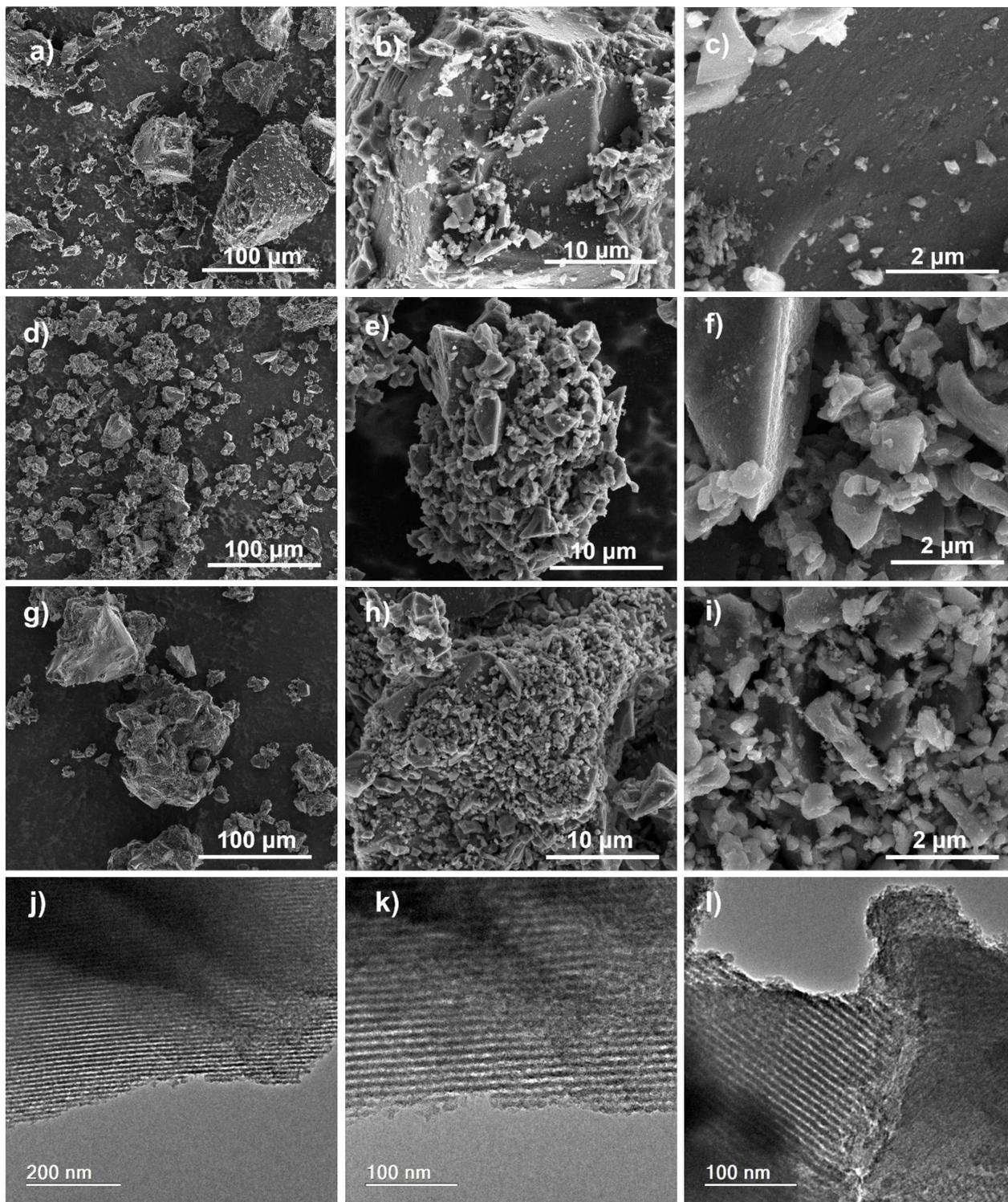
281 °C, 384 °C). Essa perda de massa em temperaturas mais baixas (máximo da dTG em 233 °C) é observado apenas para o material incorporado em proporção 2:1 (S:C) e pode ser atribuído a sublimação do enxofre elementar superficial, conforme é discutido na literatura (43), o que corrobora com os dados obtidos para a difração de raios X e espectroscopia Raman.

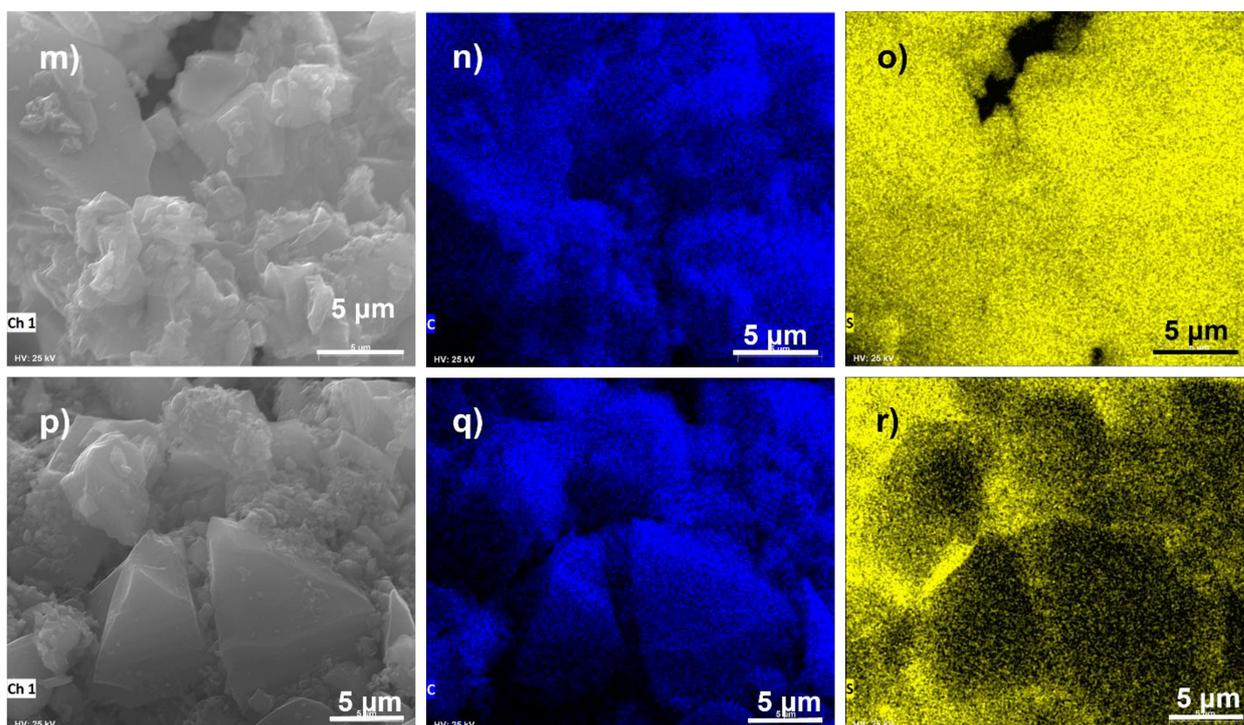


**Figura 40.** Curvas dTG do enxofre elementar, CMR, CMR-S1 e CMR-S2.

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para avaliação da morfologia dos materiais sintetizados (figuras 41a – i). Através dela, percebeu-se que tanto o carbono poroso, quanto os compósitos mantiveram o perfil de partículas de tamanhos e formas irregulares, indicando que o processo de incorporação não teve grande influência no aspecto dos materiais. A única alteração perceptível foi a maior aglomeração de partículas nos compósitos incorporados, que pode ser explicada pela moagem de CMR com o enxofre. O mapeamento EDS (figuras 41n, 41o, 41q e 41r) revelou a distribuição de carbono e enxofre nos materiais, em que CMR-S1 apresentou uma homogeneidade de S<sub>8</sub> ao longo de todo o sólido visualizado e CMR-S2 exibiu maior heterogeneidade, apesar do composto estar presente em todo o material. Já as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para CMR demonstram o ordenamento dos poros do material (figuras 41j - l), como é possível visualizar pelo contraste das linhas paralelas. Esse nível de organização se deve ao

uso do surfactante, que atua como molde durante a formação das mesoestruturas na síntese do carbono (113).

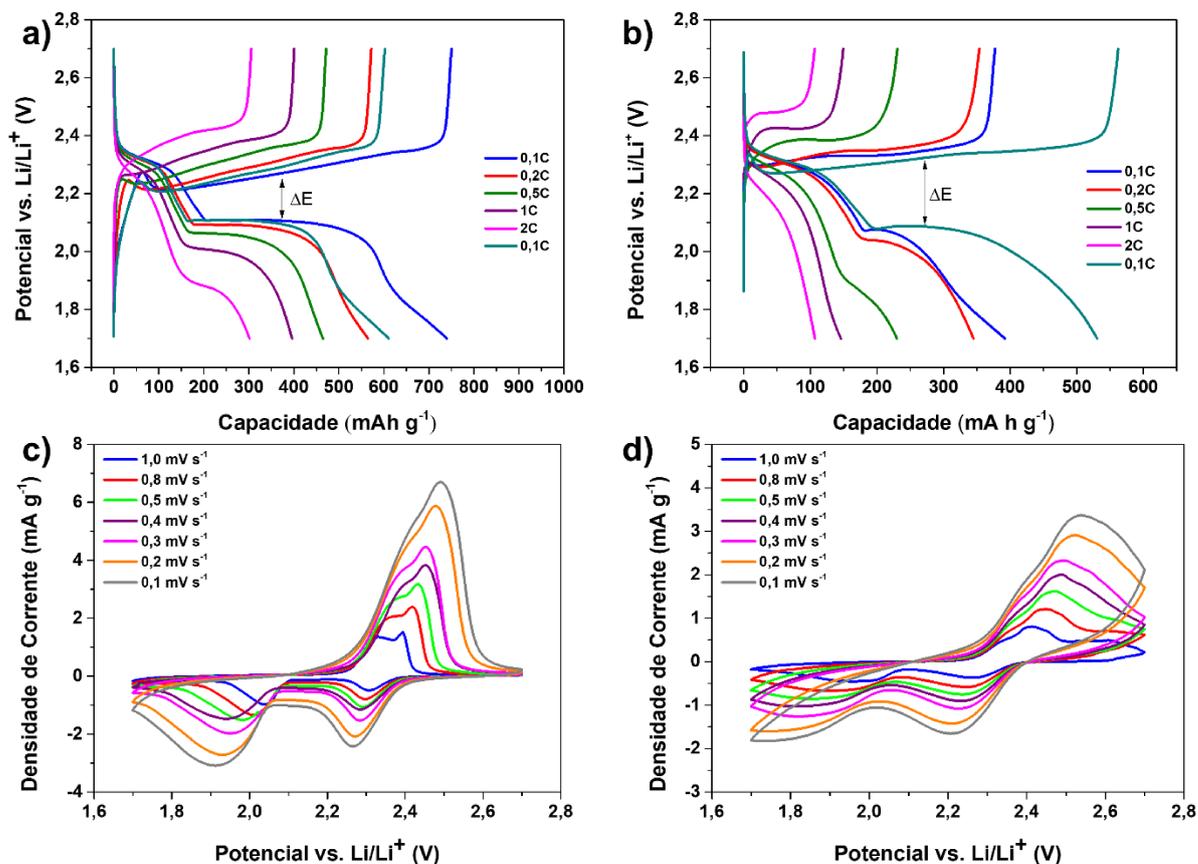




**Figura 41.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de CMR (a, b, c), CMR-S1 (d, e, f, m) e CMR-S2 (g, h, i, p); imagens de microscopia eletrônica de transmissão de CMR (j, k, l); mapeamento EDS para CMR-S1 relativo ao carbono (n) e enxofre (o) e CMR-S2 relativo ao carbono (q) e enxofre (r).

### 5.2.2 Caracterização eletroquímica das células de Li-S preparadas com os cátodos obtidos a partir dos materiais sintetizados

Nesta seção serão avaliados os parâmetros eletroquímicos obtidos das baterias de lítio-enxofre montadas utilizando os materiais sintetizados. Informações importantes como as capacidades específicas, eficiência coulômbicas e retenção de capacidade serão discutidas. Todos os sistemas foram construídos levando em consideração as otimizações realizadas na seção anterior. Portanto, empregou-se no *slurry* espalhado com *doctor blade*, coletor de corrente de alumínio revestido de carbono e célula do tipo moeda.



**Figura 42.** Curvas de carga e descarga galvanostáticas e voltamogramas cíclicos obtidas de células contendo cátodo produzido por CMR-S1 (a, c) e CMR-S2 (b, d).

Analogamente aos ensaios eletroquímicos anteriores, iniciou-se a análise do desempenho das células a partir das curvas de carga e descarga galvanostática e voltametrias cíclicas (figura 42). Os gráficos exibiram os perfis característicos das baterias de lítio-enxofre, confirmando o êxito na síntese de carbonos porosos incorporados com enxofre que fossem aplicáveis em dispositivos de lítio-enxofre. No entanto, o dispositivo que se baseou no material CMR-S1 apresentou os eventos associados às reações de oxirredução mais bem definidos se comparado ao que foi exibido pela bateria que empregou CMR-S2, demonstrando, numa primeira análise, o impacto do grau de incorporação de enxofre dos materiais.

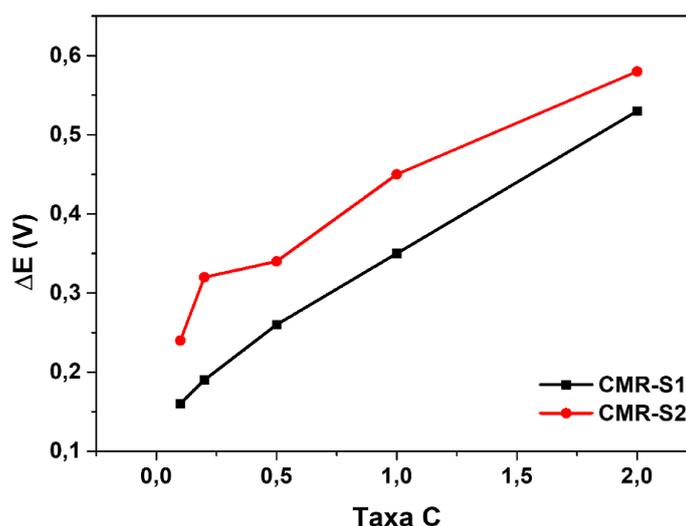
Ao analisar os voltamogramas cíclicos (figura 42c e 42d), é possível perceber diferenças entre os materiais, principalmente levando-se em consideração a maior irreversibilidade das reações redox no dispositivo contendo CMR-S2. Isso pode ser

constatado pelas menores densidades de correntes apresentadas pela célula construída com o material que possui maior teor de enxofre e pela baixa intensidade do segundo pico de redução se comparado ao CMR-S1. De acordo com a literatura (66,114), o aumento da quantidade de enxofre muito acima do suportado pelo material pode levar a: (I) redução na condutividade do eletrodo (enxofre é um material isolante), dificultando o transporte de elétrons e comprometendo a cinética das reações redox; (II) bloqueio dos poros do carbono, reduzindo sua capacidade de adsorção dos polissulfetos, o que compromete a retenção da capacidade da bateria; (III) lixiviação de enxofre elementar para o eletrólito, comprometendo a dinâmica dos processos redox necessários para o funcionamento da bateria; (IV) formação de camadas espessas e não homogêneas de produtos de reação, dificultando a reversibilidade das reações e aumentando a resistência interna da célula. A irreversibilidade mencionada também pode ser percebida pela dificuldade de visualização dos dois picos de oxidação no voltamograma cíclico associado ao material CMR-S2.

O grau de polarização dos eletrodos, avaliado pela diferença de potencial ( $\Delta E$ ) entre a carga e descarga das curvas galvanostáticas, é um parâmetro que permite analisar a condutividade da superfície do hospedeiro de carbono, levando em consideração a capacidade de transferência de elétrons promovida pelas reações de enxofre (113,115). Dessa forma, quanto menor o valor de  $\Delta E$ , a polarização do eletrodo também será menor, tornando o material carbonáceo mais adequado para reações de transferência de carga.

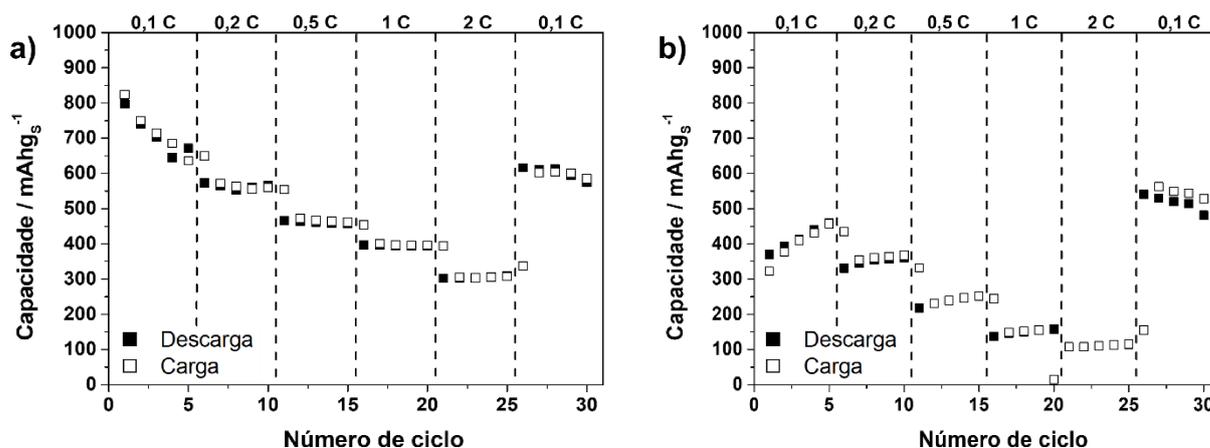
Para todas as densidades de corrente aplicadas, os valores de  $\Delta E$  foram menores para o material CMR-S1 (figura 43). Sob taxas mais baixas, em que as reações são menos limitadas pela corrente aplicada, CMR-S1 apresentou 0,16 V e CMR-S2 mostrou 0,24V, ambos a 0,1C. Quando submetidos a densidade superior (2C), em que a transferência de elétrons é mais restringida pelo caráter isolante do enxofre, o material com menor teor exibiu 0,53 V, enquanto o outro apresentou 0,58 V. O maior grau de polarização encontrado para CMR-S2 pode ser atribuído ao maior preenchimento dos meso e macroporos e superfície externa por enxofre elementar, tendo em vista que nesses casos, parte do enxofre não está em contato direto com a matriz de carbono, prejudicando a transferência de carga nas taxas aplicadas. Apesar disso, os valores de  $\Delta E$  das células construídas com os materiais sintetizados são

comparáveis ao que se é encontrado na literatura, como no trabalho de MARRI e colaboradores, que apresentou valores de 0,24 V a 0,73 V entre 0,05C e 2C, respectivamente (116).



**Figura 43.** Valores de  $\Delta E$  em função da taxa C aplicada para os materiais CMR-S1 e CMR-S2.

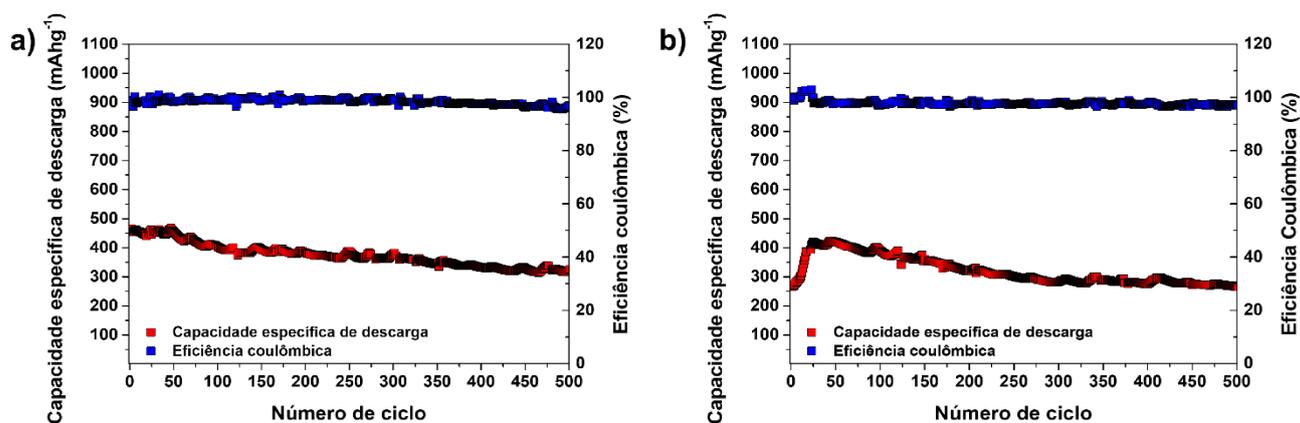
As capacidades específicas atingidas pela célula construída com o CMR-S1 na densidade de 0,1C estão entre 797 e 671 mAhg<sup>-1</sup>, valores inferiores ao que se foi constatado pelo material utilizado na otimização (figura 44a), o que pode ser atribuído principalmente ao perfil textural de ambos. Apesar de apresentarem uma quantidade de enxofre incorporada muito parecida (38% para CMR-S1 e 39% para o CMT-S) e área superficial semelhantes (77 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para CMT-S e 68 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para CMR-S1), o material produzido a partir do resorcinol exibiu um volume de mesoporos menor, o que pode ter prejudicado a sua capacidade de adsorver os polissulfetos, resultando em valores de capacidade reduzidos. Outro fator a ser considerado é a condutividade, tendo em vista que os valores de resistência do cátodo demonstrados pela EIE para CMT-S foram menores que para CMR-S1. Por fim, a tendência observada na taxa de 0,1C permanece nas densidades de corrente seguintes, assim como na retenção de capacidade após retornar para a taxa de 0,1C, que foi de 77% para o material sintetizado (616 mAh g<sup>-1</sup>), comparado aos 82% exibidos pelo material empregado no processo de otimização (804 mAh g<sup>-1</sup>).



**Figura 44.** Capacidades específicas sob diferentes densidades de corrente em função do número de ciclos para os materiais CMR-S1 (a) e CMR-S2 (b).

No que tange as capacidades específicas exibidas por CMR-S2 (figura 44b), sob 0,1C houve uma variação entre 360 e 470 mAhg<sup>-1</sup>, além de atingir o valor máximo de 541 mAhg<sup>-1</sup> ao retornar para a mesma densidade após 30 ciclos, o que demonstra uma retenção superior a 100%. No entanto, esse aumento pode estar associado ao fato de o enxofre estar ocupando meso e macroporos do carbono, o que impede uma difusão inicial dos íons Li<sup>+</sup> e prejudica a ocorrência das reações redox. Conforme o enxofre é lixiviado pelo *shuttle effect*, os poros se tornam mais disponíveis para que os íons de lítio reajam com o enxofre localizado mais internamente. Portanto mesmo sofrendo com a perda de material ativo, ela é compensada pela disponibilização de mais enxofre que estavam previamente inacessíveis para reação.

Portanto, é possível analisar o efeito do grau de incorporação de enxofre através das capacidades mostradas pelos materiais, em que CMR-S1 demonstrou-se superior, exibindo valores maiores em todas as densidades de corrente aplicadas durante os ensaios. Como ele possui um menor teor de enxofre, uma proporção maior está em contato direto com a superfície do carbono, tendo em vista um preenchimento predominante dos microporos, favorecendo assim, as reações de transferência de carga (66). No caso do CMR-S2, os fatores já discutidos anteriormente, resultam em capacidades específicas inferiores.

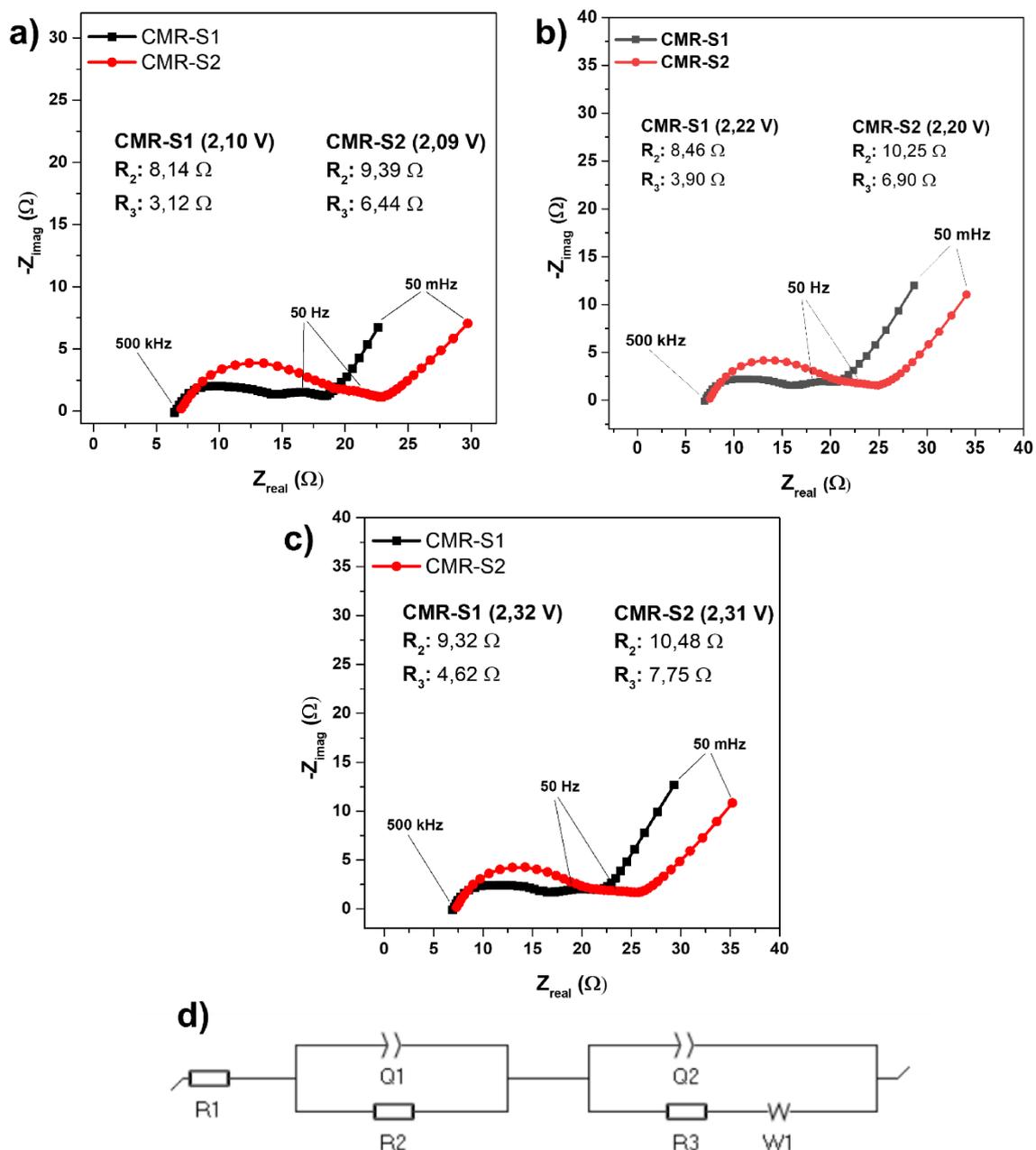


**Figura 45.** Ensaio de estabilidade cíclica por 500 ciclos a 0,5C para os dispositivos que empregaram o CMR-S1 (a) e CMR-S2 (b).

Os ensaios de estabilidade cíclica realizadas por 500 ciclos a 0,5C corroboram com os dados obtidos anteriormente (figura 45). Para CMR-S1, foi constatada uma capacidade inicial de  $463 \text{ mAhg}^{-1}$ , que após terminado o ensaio, apresentou 70% de retenção, com um valor final de  $322 \text{ mAhg}^{-1}$ . Tal porcentagem demonstra uma maior capacidade da matriz carbonácea de suprimir o *shuttle effect* impedindo a migração dos polissulfetos para o eletrólito, ao adsorvê-los. Na literatura, é possível encontrar resultados comparáveis no que tange a taxa de retenção da capacidade, a exemplo do trabalho de (117) em que foi proposto um carbono dopado com nitrogênio obtido a partir da biomassa de resíduos de romã e que apresentou taxa de retenção de 54% após 500 ciclos a 0,2C. Ademais, o trabalho de (118) em que se empregou biomassa (amento) para sintetizar um carbono poroso, manteve 77,5% da capacidade inicial, sob taxa de 0,5C após 500 ciclos.

O ensaio realizado para o material CMR-S2 apresentou comportamento semelhante ao que se constatou durante experimento de ciclagem galvanostática de carga e descarga sob diferentes densidades, em que houve aumento da capacidade específica. Na avaliação da estabilidade cíclica, observou-se um valor inicial de  $266 \text{ mAhg}^{-1}$ , que aumentou até atingir  $424 \text{ mAhg}^{-1}$  no ciclo 45. A partir daí, houve uma redução até  $266 \text{ mAhg}^{-1}$  durante o último ciclo, demonstrando uma taxa de retenção de 100%. O argumento mencionado anteriormente pode ser aplicado nesse caso, tendo em vista a inacessibilidade dos íons  $\text{Li}^+$  nos poros da matriz de carbono.

Os resultados de EIE trouxeram informações importantes acerca do impacto dos teores de enxofre incorporados no material carbonáceo (figura 46b). Ambas as resistências  $R_2$  e  $R_3$  foram maiores para o sistema que empregou cátodo de CMR-S2, sendo elas 10,25 e 6,90  $\Omega$ , respectivamente, para a faixa de 2,2 V. Já o dispositivo contendo o material CMR-S1 apresentou valores simulados de 8,46  $\Omega$  para  $R_2$  e 3,90  $\Omega$  para  $R_3$  na mesma faixa potencial. Como o material CMR-S2 apresentou poros quase totalmente preenchidos por enxofre, a resistência associada a transferência de carga dos polissulfetos no cátodo foi impactada mais fortemente pela natureza isolante do material ativo (66). Ademais, o maior teor de enxofre prejudicou a transferência de  $\text{Li}^+$ , o que pode estar associado a polissulfetos formados na superfície da matriz carbonácea, que migraram mais facilmente para o eletrólito e passivaram o ânodo, se comparados aos que eram formados no interior dos poros, resultando em uma maior resistência associada ao lítio metálico. É perceptível que os demais diagramas de Nyquist apresentam semelhanças em todos os potenciais aplicados, demonstrando que o comportamento das resistências de cada eletrodo permanece durante os eventos da célula (figura 46a e 46b).



**Figura 46.** Diagramas de Nyquist referentes aos dispositivos que empregaram o CMR-S1 e CMR-S2 sob faixa de 2,1 V (a), 2,2 V (b) e 2,3 V (c).

Pode-se dizer que as informações apresentadas pela EIE corroboram com os demais resultados extraídos dos ensaios eletroquímicos, como o perfil menos definido e intensidade reduzida dos picos dos voltamogramas para CMR-S2 e os valores de capacidade específica superiores exibidos por CMR-S1.

Diante do que foi discutido, pode-se concluir que para o carbono mesoporoso sintetizado, menores teores de enxofre favorecem os processos reversíveis necessários para o bom desempenho das baterias de Li-S.

A fonte de carbono empregada para a síntese desse carbono mesoporoso foi o resorcinol. O resorcinol é um diidroxibenzeno amplamente utilizado na indústria química, e sua produção tradicionalmente ocorre via processos petroquímicos. No entanto, alternativas sustentáveis têm sido estudadas, incluindo sua obtenção a partir de fontes renováveis, como biomassa lignocelulósica. Além disso, a síntese mecanoquímica de materiais de carbono tem ganhado destaque como uma alternativa sustentável e de baixo custo em comparação com métodos convencionais, como pirólise e deposição química de vapor (CVD). Essas características, aliadas ao desempenho das baterias de Li-S preparadas com o CMR-S1, indicam que essa é uma alternativa promissora para desenvolvimento sustentável de materiais para aplicação no setor de energia.

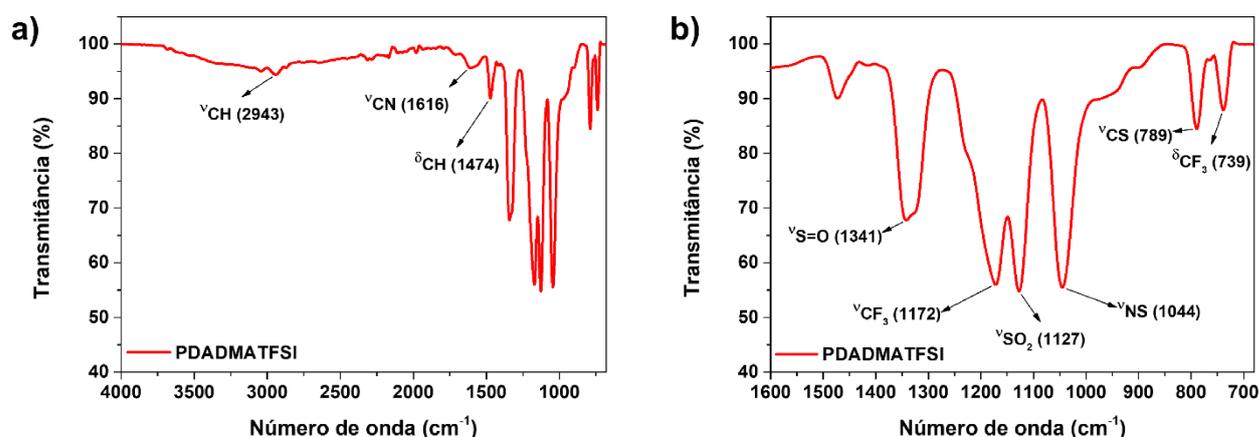
### **5.3 Síntese e caracterização de eletrólito polimérico gel para aplicação em baterias de lítio-enxofre**

Como já mencionado, no presente trabalho buscou-se a minimização do efeito *shuttle* pela introdução da matriz de carbono e com o desenvolvimento de um eletrólito polimérico gel (EPG). O EPG traz estabilidade, segurança e melhor desempenho das baterias de lítio-enxofre, sendo uma das estratégias mais estudadas para viabilizar essa tecnologia em aplicações comerciais.

Neste item serão estudados parâmetros eletroquímicos relacionados ao eletrólito gel produzido. Esta síntese se baseou na combinação do poli (líquido iônico) PDADMATFSI e líquido iônico [MPPy][TFSI] proposta por Alexandre (119). Mas para este trabalho, foi adicionado o sal LiTFSI ao PIL/LI para garantir a presença de íons  $\text{Li}^+$  necessária para aplicação em baterias de lítio-enxofre, tornando-se um eletrólito ainda não reportado na literatura para essa aplicação específica.

Inicialmente, a fim de verificar se a troca iônica ocorreu e o PDADMATFSI foi de fato produzido, analisou-se o espectro no IV do PIL obtido após os procedimentos (figura 47a). É possível observar bandas referentes ao íon pirrolidínio em 2943 e 1474

$\text{cm}^{-1}$ , que estão associadas aos modos de estiramento do grupo -CH e outra em  $1616 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada aos modos do grupo -CN. A partir do espectro magnificado (figura 47b), pode-se perceber a presença de bandas relativas aos grupos -CF<sub>3</sub> ( $1172$  e  $739 \text{ cm}^{-1}$ ), -SO<sub>2</sub> ( $1127 \text{ cm}^{-1}$ ) e -NS ( $1044 \text{ cm}^{-1}$ ), que estão presentes no ânion [TFSI]<sup>-</sup>. Dessa forma, é possível confirmar a troca iônica e, portanto, a síntese do poli (líquido iônico) (120,121,122).



**Figura 47.** Espectro no infravermelho do poli (líquido iônico) sintetizado (a) e sua ampliação (b).

Após o preparo do eletrólito (proporção 1:1 de massa de PIL e LI, mais a adição de 1M de LiTFSI, como descrevem trabalhos da literatura) foram feitas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica sob diferentes temperaturas, a fim de determinar a condutividade iônica do gel produzido (71,119). Este é um fator crucial para o funcionamento de uma bateria, especialmente o sistema de lítio-enxofre, que é limitado pela propriedade isolante do próprio material ativo. A partir das resistências obtidas, realizou-se os cálculos empregando a equação 1, em que R é a resistência ( $\Omega$ ), L é a espessura do filme produzido (cm), A é a área do mesmo ( $\text{cm}^2$ ) e  $\sigma$  é a condutividade iônica ( $\text{mS cm}^{-1}$ ).

$$\sigma = \frac{L}{R * A} \quad (\text{Equação 7})$$

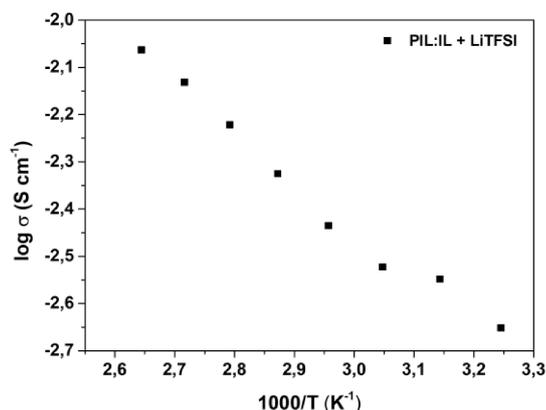
As condutividades variaram de  $2,2 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $7,4 \text{ mS cm}^{-1}$  entre  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , como está descrito na tabela 3. Os ensaios realizados por Alexandre apresentaram

valor de  $2,4 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , demonstrando que a presença do sal de lítio não interferiu consideravelmente nesse parâmetro. Ademais, a condutividade calculada está em concordância com o que é encontrado na literatura para outros eletrólitos poliméricos géis, como no trabalho de LI e colaboradores ( $1,76 \text{ mS cm}^{-1}$ ), WANG e colaboradores ( $1,85 \text{ mS cm}^{-1}$ ) e CAI e colaboradores ( $5,40 \text{ mS cm}^{-1}$ ) (123,124,125).

**Tabela 3:** Condutividade iônica do eletrólito gel a diferentes temperaturas.

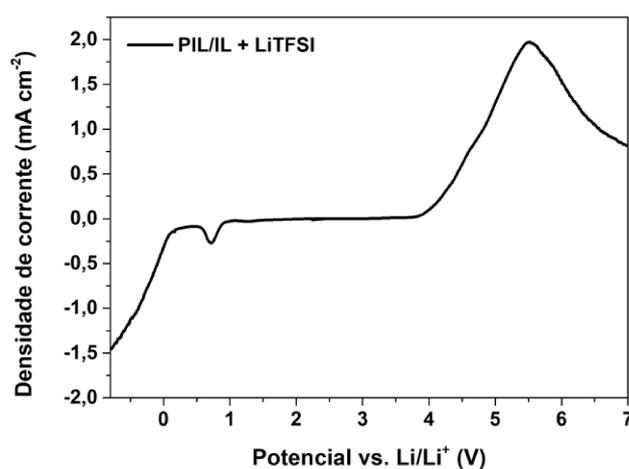
Condutividade iônica ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
8,6	105
7,4	95
6,0	85
4,7	75
3,7	65
3	55
2,8	45
2,2	35

Além disso, também é importante destacar a dependência da condutividade iônica pela temperatura, como pode-se constatar pelo caráter majoritariamente linear do *plot* de Arrhenius (figura 48). Resultado semelhante foi visto para o eletrólito gel proposto por TIRUYE e colaboradores, que empregaram o mesmo poli (líquido iônico) deste trabalho (126). O aumento da temperatura promove uma maior mobilidade dos íons entre os sítios vazios da estrutura polimérica, resultando no aumento da condutividade.



**Figura 48.** Plot de Arrhenius das condutividades iônicas para o eletrólito sintetizado.

Em seguida, a volumetria linear foi realizada para determinar a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito sintetizado (figura 49). Este parâmetro permite verificar em quais potenciais o PIL:LI + LiTFSI é capaz de operar até que seja degradado e prejudique o desempenho de células montadas com ele. Os limites de varredura catódicos e anódicos são determinados pelas correntes de *cut-off* e se tratam dos valores em que o eletrólito começa a degradar. Como eles não são convencionados, considerou-se trabalhos da literatura para determiná-los como sendo a densidade decorrente de 0,5 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figura 49.** Voltamogramas lineares do eletrólito sintetizado.

Os limites catódicos e anódicos encontrados para o eletrólito sintetizado foram 1,43 V e 3,78 V, respectivamente, o que significa uma janela de estabilidade eletroquímica de 2,35 V. Apesar de ser ampla suficiente para suportar as reações redox de uma bateria de lítio-enxofre (1,80 – 2,80 V), essa janela é menor do que a reportada por ALEXANDRE (3,27 V).

O eletrólito PLI/LI/sal de lítio foi então empregado na construção de baterias de lítio-enxofre utilizando-se o cátodo preparado com o CMT-S e lítio metálico. As baterias construídas “nasceram” no potencial correto de cerca de 3V (vs. Li). No entanto, a resistência interfacial entre os eletrodos e eletrólito impediu a obtenção de resultados, tendo em vista que ao realizar ensaios de carga e descarga galvanostática, não era constatado perfil usual de dispositivos de Li-S, mas apenas quedas ôhmicas. Diversas alternativas foram consideradas para o preparo do eletrólito, como o gotejamento sob o cátodo, a fim de aumentar a área de contato entre o EPG e o material ativo. Também foi produzido filme de eletrólito para ser colocado entre os eletrodos, mas assim como anteriormente, não foi obtido êxito em conseguir medidas eletroquímicas. Diante desses resultados, acredita-se que novos estudos devem ser realizados para buscar mitigar desafios como resistência interfacial elevada, baixa molhabilidade (penetração do eletrólito nos poros do cátodo de enxofre, o que a área de contato entre eletrodo e eletrólito, resultando em menor eficiência de reação eletroquímica e aumento da resistência iônica), e difusão limitada de íons  $\text{Li}^+$  para viabilizar o funcionamento adequado das células.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizou-se estudos para o desenvolvimento (construção e otimização) de dispositivos de lítio-enxofre, a fim de determinar a configuração mais efetiva para a produção de células com melhor desempenho eletroquímico. Também foram propostos materiais de carbono com diferentes graus de incorporação de enxofre para aplicação em tais baterias, além de um eletrólito polimérico gel que pudesse servir como alternativa aos eletrólitos orgânicos convencionais.

Ao longo do processo de otimização, verificou-se o desempenho de baterias que empregaram diferentes metodologias de produção de cátodo, tipos de célula e coletores de corrente. Dessa forma, foi possível inferir que a configuração com melhor desempenho dentre as alterações propostas foi a que utilizou: método de espalhamento para produzir eletrodos (metodologia 2), tendo em vista que a melhor homogeneização do material, o que resultou em cátodos com maior empacotamento e resistência de contato menor se comparados aos produzidos via *casting*; sistema de *coin cell* (sistema 2), em que o controle do volume de eletrólito e a pressão aplicada na célula foram determinantes para se obter resultados eletroquímicos superiores aos do sistema 1, visto que a dissolução e migração de polissulfetos entre eletrodos foi minimizada; coletor de corrente revestido com carbono (coletor 2), pois a adição de um material condutor reduziu as resistências de contato no cátodo, além de que o revestimento pôde impedir que reações paralelas ocorressem entre o hospedeiro carbonáceo e o alumínio, aumentando a estabilidade cíclica das baterias se comparada ao coletor convencional.

Ademais, foi possível incorporar enxofre com êxito um material de carbono sintetizado a partir de um método livre de solventes, demonstrando ser um processo ambientalmente favorável. As incorporações, realizadas em duas proporções C/S diferentes, apresentaram características texturais distintas, que impactaram diretamente no desempenho eletroquímico das baterias. Enquanto CMR-S1 apresentou enxofre apenas infiltrado nos poros, CMR-S2 demonstrou a presença do elemento na superfície da matriz de carbono, tendo em vista o preenchimento completo dos poros. Esse excesso de enxofre trouxe problemas para o desempenho das células que foram discutidos. A célula preparada com o material com 39% de

enxofre (CMR-S1) demonstrou desempenho eletroquímico superior, apresentando capacidades específicas maiores em todas as taxas C avaliada, assim como menores resistências associadas ao cátodo. Comparou-se também materiais de carbono preparados com diferentes precursores e agentes de reticulação, mas incorporados com mesma quantidade de enxofre. Nesse caso, verificou-se e discutiu-se os aspectos texturais que impactavam no desempenho das baterias de Li-S, sendo que aquele preparado com tanino e acetato de zinco foi o mais promissor.

Por fim, foi possível realizar a síntese de um eletrólito polimérico gel baseado em poli (líquido iônico) PDADMATFSI, líquido iônico [MPPY][TFSI] e sal LiTFSI. As condutividades em diferentes temperaturas obtidas e janela de estabilidade eletroquímica constatada se mostraram satisfatórias, além de serem congruentes ao que se é constatado na literatura para esta classe de eletrólitos. No entanto, as resistências de contato com os eletrodos permaneceram como um impeditivo para a aplicação do ionogel em dispositivos de lítio-enxofre. Novas formas de preparo do eletrólito serão estudadas para que as baterias operem normalmente e se possa usufruir das vantagens oferecidas por um sistema quase-sólido.

## REFERÊNCIAS

- [1] **COP29: compromissos do Brasil marcam avanço global na luta contra a mudança do clima.** Disponível em: <<https://www.gov.br/secom/pt-br/assuntos/noticias/2024/11/cop29-compromissos-do-brasil-marcam-avanco-global-na-luta-contra-a-mudanca-do-clima>>. Acesso em: 14 fev. 2025.
- [2] **COP29 UN Climate Conference Agrees to Triple Finance to Developing Countries, Protecting Lives and Livelihoods.** Disponível em: <<https://unfccc.int/news/cop29-un-climate-conference-agrees-to-triple-finance-to-developing-countries-protecting-lives-and>>. Acesso em: 14 fev. 2025.
- [3] **Over 17 million EVs sold in 2024 - Record Year.** Disponível em: <<https://rhomotion.com/news/over-17-million-evs-sold-in-2024-record-year/>>. Acesso em: 14 fev. 2025.
- [4] NORBERTO, C. **Carros eletrificados serão 50% do total das vendas do mercado em 2030, diz estudo.** Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/economia/macroeconomia/carros-eletrificados-serao-50-do-total-das-vendas-do-mercado-em-2030-diz-estudo/>>. Acesso em: 14 fev. 2025.
- [5] ZHANG, S. S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 153–162, 2013.
- [6] CAO, W.; ZHANG, J.; LI, H. Batteries with high theoretical energy densities. **Energy Storage Materials**, v. 26, n. October 2019, p. 46–55, 2020.
- [7] WANG, T. et al. Bacteria-Derived Biological Carbon Building Robust Li-S Batteries. **Nano Letters**, v. 19, n. 7, p. 4384–4390, 2019.
- [8] ZHENG, M. et al. Macroporous activated carbon derived from rapeseed shell for lithium-sulfur batteries. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 7, n. 10, 2017.
- [9] YANG, L. et al. A review of cathode materials in lithium-sulfur batteries. **Ionics**, v. 26, n. 11, p. 5299–5318, 2020.
- [10] LEE, S. Y. et al. Biomass-garlic-peel-derived porous carbon framework as a sulfur host for lithium-sulfur batteries. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 94, p. 272–281, 2021.
- [11] CHUNG, S. H.; MANTHIRAM, A. Rational Design of Statically and Dynamically Stable Lithium–Sulfur Batteries with High Sulfur Loading and Low Electrolyte/Sulfur Ratio. **Advanced Materials**, v. 30, n. 6, p. 1–9, 2018.
- [12] RYBARCZYK, M. K. et al. Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro-/mesoporous hierarchy

- in hosting active species for lithium-sulphur batteries. **Green Chemistry**, v. 18, n. 19, p. 5169–5179, 2016.
- [13] ANGULAKSHMI, N. et al. Understanding the Electrolytes of Lithium–Sulfur Batteries. **Batteries and Supercaps**, v. 4, n. 7, p. 1064–1095, 2021.
- [14] GUAN, L.; YU, L.; CHEN, G. Z. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. **Electrochimica Acta**, v. 206, p. 464–478, jul. 2016.
- [15] HORIBA, T. et al. Applications of high power density lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 146, n. 1–2, p. 107–110, 2005.
- [16] LI, X.; WEI, B. Supercapacitors based on nanostructured carbon. **Nano Energy**, v. 2, n. 2, p. 159–173, 2013.
- [17] CAI, Q. et al. A sizing-design methodology for hybrid fuel cell power systems and its application to an unmanned underwater vehicle. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 19, p. 6559–6569, out. 2010.
- [18] MANTHIRAM, A. et al. Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 23, p. 11751–11787, 10 dez. 2014.
- [19] SHIN, J. et al. Thermal conductivity of intercalation, conversion, and alloying lithium-ion battery electrode materials as function of their state of charge. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 26, n. 2, 2022.
- [20] LI, J. et al. Phase evolution of conversion-type electrode for lithium ion batteries. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 2224, 20 maio 2019.
- [21] YU, S.-H. et al. Understanding Conversion-Type Electrodes for Lithium Rechargeable Batteries. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 2, p. 273–281, 20 fev. 2018.
- [22] CODATA. **The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty**. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?eqf>>. Acesso em: 19 fev. 2025.
- [23] NOLE, D. A.; MOSS, V. **BATTERY EMPLOYING LITHIUM - SULPHUR ELECTRODES WITH NON-AQUEOUS ELECTROLYTE**. United States, 1970.
- [24] LEI, W. et al. Moss-derived mesoporous carbon as bi-functional electrode materials for lithium–sulfur batteries and supercapacitors. **Nanomaterials**, v. 9, n. 1, 2019.
- [25] BENÍTEZ, A. et al. Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, n. September 2021, 2022.

- [26] LEI, Y. J. et al. A Review on the Status and Challenges of Cathodes in Room-Temperature Na-S Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 33, n. 11, p. 55–70, 2023.
- [27] LIM, W. G. et al. A Comprehensive Review of Materials with Catalytic Effects in Li–S Batteries: Enhanced Redox Kinetics. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 52, p. 18746–18757, 2019.
- [28] GUO, J.; LIU, J. A binder-free electrode architecture design for lithium-sulfur batteries: A review. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 6, p. 2104–2122, 2019.
- [29] WU, H. et al. Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 5193, 13 out. 2014.
- [30] SONG, J. et al. Advanced Sulfur Cathode Enabled by Highly Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Sheets for High-Energy-Density Lithium–Sulfur Batteries. **Nano Letters**, v. 16, n. 2, p. 864–870, 10 fev. 2016.
- [31] SONG, M.-K.; CAIRNS, E. J.; ZHANG, Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. **Nanoscale**, v. 5, n. 6, p. 2186, 2013.
- [32] KAMISAN, A. I. et al. Recent advances on graphene-based materials as cathode materials in lithium-sulfur batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 13, p. 8630–8657, fev. 2022.
- [33] ZHOU, L. et al. Sulfur Reduction Reaction in Lithium–Sulfur Batteries: Mechanisms, Catalysts, and Characterization. **Advanced Energy Materials**, v. 12, n. 44, 18 nov. 2022.
- [34] YANG, J. et al. A biomass-based cathode for long-life lithium-sulfur batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 140, p. 107325, jul. 2022.
- [35] ZHOU, Y. et al. Greenly growing carbon nanotubes on graphene for high-performance lithium–sulfur batteries. **Materials Today Energy**, v. 37, p. 101389, out. 2023.
- [36] FAN, C. et al. Graphene quantum dots as sulfiphilic and lithiophilic mediator toward high stability and durable life lithium-sulfur batteries. **Journal of Energy Chemistry**, v. 85, p. 254–266, out. 2023.
- [37] LI, Z. et al. A simple approach to fabricate self-supporting graphene oxide/carbon nanotubes hybrid membrane as efficient polysulfides trapping in lithium/sulfur batteries. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 16, p. 12871–12883, 30 jun. 2022.

- [38] ZHAO, C. et al. Pushing Lithium–Sulfur Batteries towards Practical Working Conditions through a Cathode–Electrolyte Synergy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 61, n. 27, 4 jul. 2022.
- [39] JI, X.; LEE, K. T.; NAZAR, L. F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. **Nature Materials**, v. 8, n. 6, p. 500–506, 2009.
- [40] HENCZ, L. et al. Sustainable “sweet and Salty” Synthesis of Hierarchical Porous Carbon for Lithium-Sulfur Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 4, p. 4991–5001, 2022.
- [41] BHARGAV, A. et al. Lithium-Sulfur Batteries: Attaining the Critical Metrics. **Joule**, v. 4, n. 2, p. 285–291, 2020.
- [42] KO, Y. C. et al. Interconnected Microporous and Mesoporous Carbon Derived from Pitch for Lithium-Sulfur Batteries. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 10, n. 14, p. 4462–4472, 2022.
- [43] LI, L.; MA, Z.; LI, Y. Accurate determination of optimal sulfur content in mesoporous carbon hosts for high-capacity stable lithium-sulfur batteries. **Carbon**, v. 197, p. 200–208, 1 set. 2022.
- [44] BAI, G. et al. Agricultural waste loofah-derived hierarchically porous carbon: Facile synthesis and application as sulfur host in the lithium-sulfur battery. **Materials Science and Engineering: B**, v. 302, n. February, p. 1–8, 2024.
- [45] DU, M. et al. Metal–Organic Framework-Based Sulfur-Loaded Materials. **ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS**, v. 5, n. 1, p. 215–230, 5 jan. 2022.
- [46] TESIO, A. Y. et al. Simple and Sustainable Preparation of Nonactivated Porous Carbon from Brewing Waste for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries. **ChemSusChem**, v. 13, n. 13, p. 3439–3446, 7 jul. 2020.
- [47] CHERIAN, S. K. et al. Sulfur confinement into highly porous banana peduncle-derived carbon for high-rate performance lithium-sulfur battery. **Journal of Energy Storage**, v. 89, n. April, 2024.
- [48] SEVILLA, M. et al. Straightforward synthesis of Sulfur/N,S-codoped carbon cathodes for Lithium-Sulfur batteries. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020.
- [49] KOBINA SAM, D. et al. Porous carbon fabrication techniques: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 135, n. January, p. 17–42, 2024.

- [50] SUN, L. et al. Biomass-derived porous carbon materials: synthesis, designing, and applications for supercapacitors. **Green Chemistry**, v. 24, n. 10, p. 3864–3894, 2022.
- [51] SAM, D. K. et al. Advances in porous carbon materials for a sustainable future: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 333, n. August, 2024.
- [52] XU, W. et al. Single-Molecule Electrocatalysis by Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 3968–3973, 9 dez. 2009.
- [53] ARAVIND KUMAR, J. et al. Kinetics and regression analysis of phenanthrene adsorption on the nanocomposite of CaO and activated carbon: Characterization, regeneration, and mechanistic approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 334, p. 116080, jul. 2021.
- [54] LEE, J. et al. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2177–2178, 1999.
- [55] RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 37, p. 7743–7746, 1 set. 1999.
- [56] LIBBRECHT, W. et al. Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants. **Carbon**, v. 116, p. 528–546, 2017.
- [57] JUNG, K.-W. et al. A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: Adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 529–541, ago. 2019.
- [58] SINGH, G. et al. Biomass derived porous carbon for CO<sub>2</sub> capture. **Carbon**, v. 148, p. 164–186, 2019.
- [59] MA, T.-Y.; LIU, L.; YUAN, Z.-Y. Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 9, p. 3977–4003, 2013.
- [60] INAGAKI, M. et al. Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications. **Carbon**, v. 107, p. 448–473, out. 2016.
- [61] TANAKA, S. et al. Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic–organic nanocomposite. **Chem. Commun.**, n. 16, p. 2125–2127, 2005.
- [62] MUYLEAERT, I. et al. Ordered mesoporous phenolic resins: Highly versatile and ultra stable support materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 39–51, jul. 2012.

- [63] CRISTIAN FERREIRA SILVA, R.; SEVENINI PINTO, P.; DE CARVALHO TEIXEIRA, A. P. Control of porous size distribution on solvent-free mesoporous carbon and their use as a superadsorbent for 17 $\alpha$ -ethinylestradiol removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 127219, mar. 2021.
- [64] WANG, Q. et al. A facile solvent-free route to synthesize ordered mesoporous carbons. **RSC Adv.**, v. 4, n. 61, p. 32113–32116, 2014.
- [65] YOSHIDA, N. et al. Solvent-free synthesis and KOH activation of mesoporous carbons using resorcinol/Pluronic F127/hexamethylenetetramine mixture and their application to EDLC. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 272, p. 217–221, dez. 2018.
- [66] DE FREITAS FILHO, R. L. et al. Influence of the amount of sulfur supported on sustainable ordered mesoporous carbons from tannin for high-performance electrodes in lithium–sulfur batteries. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 387, n. February, p. 1–14, 2025.
- [67] AURBACH, D. et al. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 8, p. A694, 2009.
- [68] SUN, X. et al. Lithium–Sulfur Batteries Based on Nitrogen-Doped Carbon and an Ionic-Liquid Electrolyte. **ChemSusChem**, v. 5, n. 10, p. 2079–2085, 30 out. 2012.
- [69] WANG, Y. et al. Cyclopropenium Cationic-Based Covalent Organic Polymer-Enhanced Poly(ethylene oxide) Composite Polymer Electrolyte for All-Solid-State Li–S Battery. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 14, p. 16469–16477, 14 abr. 2021.
- [70] WU, J. et al. Lithium/Sulfide All-Solid-State Batteries using Sulfide Electrolytes. **Advanced Materials**, v. 33, n. 6, 18 fev. 2021.
- [71] SAFA, M. et al. Capacity Fading Mechanism in Lithium-Sulfur Battery using Poly(ionic liquid) Gel Electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 258, p. 1284–1292, 2017.
- [72] KAM, W. et al. Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly(acrylic acid)-based composite polymer electrolytes. **Ionics**, v. 20, n. 5, p. 665–674, 30 maio 2014.
- [73] BARROZO, S.; BENEDETTI, A. V. MATHEMATICAL APPROACH OF DIFFUSION IN THE ELECTROCHEMICAL CONTEXT. **Química Nova**, 2015.
- [74] ZHANG, S. S.; TRAN, D. T. How a gel polymer electrolyte affects performance of lithium/sulfur batteries. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 296–302, dez. 2013.

- [75] HEO, J. M.; MUN, J.; LEE, K. H. High-performance lithium–sulfur batteries utilizing charged binder and solid-state ionogel electrolyte. **Macromolecular Research**, v. 32, n. 2, p. 187–196, 2024.
- [76] CHEN, N. et al. Ionogel Electrolytes for High-Performance Lithium Batteries: A Review. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 12, 31 abr. 2018.
- [77] TRIPATHI, A. K. Ionic liquid–based solid electrolytes (ionogels) for application in rechargeable lithium battery. **Materials Today Energy**, v. 20, p. 100643, jun. 2021.
- [78] QIU, B.; LIN, B.; YAN, F. Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based electrolytes for energy devices. **Polymer International**, v. 62, n. 3, p. 335–337, 21 mar. 2013.
- [79] SUN, Y.; WU, J.; ZHU, X. Poly(ionic liquids) membranes preparation and its application. **Journal of Molecular Structure**, v. 1304, p. 137683, maio 2024.
- [80] MECERREYES, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 12, p. 1629–1648, dez. 2011.
- [81] FRIEBE, C.; SCHUBERT, U. S. High-Power-Density Organic Radical Batteries. **Topics in Current Chemistry**, v. 375, n. 1, p. 19, 1 fev. 2017.
- [82] JUSTINO, D. D. **Estudo da influência do grau de funcionalização de óxidos de grafeno sobre a adsorção de moléculas modelo em processos de remoção e em células de Li-S para armazenamento de energia.** [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2024.
- [83] CRISTIAN FERREIRA SILVA, R. **Carbonos mesoporosos a partir do método solvent-free: avaliação dos parâmetros sintéticos e o efeito da porosidade na adsorção de contaminantes emergentes.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2022.
- [84] CHOI, H. et al. A mesoporous carbon–sulfur composite as cathode material for high rate lithium sulfur batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 58, p. 199–203, out. 2014.
- [85] PONT, A.-L. et al. Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 2, p. 558–563, mar. 2009.
- [86] THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- [87] ZHANG, B. et al. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 10, p. 1531, 2010.

- [88] QIU, X. et al. Study of the discharge/charge process of lithium-sulfur batteries by electrochemical impedance spectroscopy. **RSC Advances**, v. 10, n. 9, p. 5283–5293, 2020.
- [89] THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. **Adsorption**, v. 20, n. 2–3, p. 233–250, 19 fev. 2014.
- [90] GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1–3, p. 1–17, 2003.
- [91] WANG, Y.; ALSMEYER, D. C.; MCCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. **Chemistry of Materials**, v. 2, n. 5, p. 557–563, 1 set. 1990.
- [92] ZHAO, X. et al. Multiple splitting of G -band modes from individual multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14, p. 2550–2552, 30 set. 2002.
- [93] WANG, C. et al. Synthesis of LiTiO<sub>2</sub> Nanocrystals/Ordered Mesoporous Carbon Composite Hosts for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries. **Small Science**, v. 3, n. 6, 12 jun. 2023.
- [94] CRISTIAN FERREIRA SILVA, R.; SEVENINI PINTO, P.; DE CARVALHO TEIXEIRA, A. P. Control of porous size distribution on solvent-free mesoporous carbon and their use as a superadsorbent for 17 $\alpha$ -ethinylestradiol removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, n. July 2020, p. 127219, 2021.
- [95] LEI, X. et al. Facile one-pot synthesis of hierarchical N-doped porous carbon for efficient ibuprofen removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 604, p. 823–831, dez. 2021.
- [96] WANG, L. et al. Subnanometer MoP clusters confined in mesoporous carbon (CMK-3) as superior electrocatalytic sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, p. 137050, out. 2022.
- [97] LAVERDE, J. et al. Nitrogen functionalities in mesoporous carbons and their impact on the sulfur infiltration efficiency and in the electrochemical performance of Li S cells. **Solid State Ionics**, v. 399, p. 116303, out. 2023.
- [98] CHUNG, S.; MANTHIRAM, A. Carbonized Eggshell Membrane as a Natural Polysulfide Reservoir for Highly Reversible Li-S Batteries. **Advanced Materials**, v. 26, n. 9, p. 1360–1365, 27 mar. 2014.
- [99] CHUNG, S. H.; CHANG, C. H.; MANTHIRAM, A. A Carbon-Cotton Cathode with Ultrahigh-Loading Capability for Statically and Dynamically Stable Lithium-Sulfur Batteries. **ACS Nano**, v. 10, n. 11, p. 10462–10470, 22 nov. 2016.

- [100] DIÉZ, N. et al. A simple and general approach for: In situ synthesis of sulfur-porous carbon composites for lithium-sulfur batteries. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 3, n. 12, p. 3498–3509, 2019.
- [101] CAÑAS, N. A. et al. Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 97, p. 42–51, maio 2013.
- [102] ZHAO, M. et al. Lithium–Sulfur Batteries under Lean Electrolyte Conditions: Challenges and Opportunities. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 31, p. 12636–12652, 27 jul. 2020.
- [103] LI, G. et al. Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries. **Advanced Materials**, v. 30, n. 22, 26 maio 2018.
- [104] LI, S.-Y. et al. Recent progress on confinement of polysulfides through physical and chemical methods. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 1555–1565, nov. 2018.
- [105] LI, T. et al. Carbon-coated aluminum foil as current collector for improving the performance of lithium sulfur batteries. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, n. 4, p. 3099–3108, 2017.
- [106] WANG, M. et al. Graphene-Armored Aluminum Foil with Enhanced Anticorrosion Performance as Current Collectors for Lithium-Ion Battery. **Advanced Materials**, v. 29, n. 47, 20 dez. 2017.
- [107] HAO, H. et al. Carbon-coated current collectors in lithium-ion batteries and supercapacitors: Materials, manufacture and applications. **Carbon Energy**, n. January, 2024.
- [108] BREHM, W. et al. A Lithium-Sulfur Battery Using Binder-Free Graphene-Coated Aluminum Current Collector. **Energy and Fuels**, v. 36, n. 16, p. 9321–9328, 2022.
- [109] MARANGON, V. et al. Investigating high-performance sulfur-metal nanocomposites for lithium batteries. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 6, p. 2907–2923, 2020.
- [110] HSIEH, C.-T.; TENG, H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. **Carbon**, v. 38, n. 6, p. 863–869, 2000.
- [111] LI, X. et al. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium–sulfur battery applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 41, p. 16603, 2011.

- [112] LI, B. et al. Biomass-derived activated carbon/sulfur composites as cathode electrodes for Li–S batteries by reducing the oxygen content. **RSC Advances**, v. 10, n. 5, p. 2823–2829, 2020.
- [113] CASTRO-GUTIÉRREZ, J. et al. Synthesis of perfectly ordered mesoporous carbons by water-assisted mechanochemical self-assembly of tannin. **Green Chemistry**, v. 20, n. 22, p. 5123–5132, 2018.
- [114] BILAL, H. M.; YUKSEL, K.; EROGLU, D. Influence of Sulfur Loading on Lithium-Sulfur Battery Performance for Different Cathode Carbon Types. **ChemistrySelect**, v. 8, n. 12, 28 mar. 2023.
- [115] BENÍTEZ, A.; MORALES, J.; CABALLERO, Á. Pistachio Shell-Derived Carbon Activated with Phosphoric Acid: A More Efficient Procedure to Improve the Performance of Li–S Batteries. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, p. 840, 27 abr. 2020.
- [116] MARRI, I. et al. Valorisation of argan seeds: Production of cathode material for high-performance lithium-sulphur batteries. **Journal of Energy Storage**, v. 82, n. December 2023, 2024.
- [117] CHEN, X. et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from low-cost biomass pomegranate residues for high performance lithium-sulfur batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 848, 2019.
- [118] FAN, L. et al. Biomass-derived tube-like nitrogen and oxygen dual-doped porous carbon in the sulfur cathode for lithium sulfur battery. **Renewable Energy**, v. 155, p. 309–316, 2020.
- [119] ALEXANDRE, S. A. **PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODOS E ELETRÓLITOS PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES FLEXÍVEIS**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.
- [120] KIM, S. M. et al. Transparent Organic P-Dopant in Carbon Nanotubes: Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. **ACS Nano**, v. 4, n. 11, p. 6998–7004, 23 nov. 2010.
- [121] HUANG, J.; HOLLENKAMP, A. F. Thermal Behavior of Ionic Liquids Containing the FSI Anion and the Li + Cation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21840–21847, 16 dez. 2010.
- [122] MOSCHOVI, A. M. et al. Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 63, p. 350–359, nov. 2012.
- [123] LI, W. et al. **A gel polymer electrolyte based lithium-sulfur battery with low self-discharge**. **Solid State Ionics**, 2018.

- [124] WANG, H. M. et al. A gel polymer electrolyte with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers skeleton for lithium—sulfur batteries. **Science China Materials**, v. 66, n. 3, p. 913–922, 2023.
- [125] CAI, X. et al. Poly(ionic liquid)-Based Quasi-Solid-State Copolymer Electrolytes for Dynamic-Reversible Adsorption of Lithium Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 41, p. 38136–38146, 2019.
- [126] TIRUYE, G. A. et al. Performance of solid state supercapacitors based on polymer electrolytes containing different ionic liquids. **Journal of Power Sources**, v. 326, p. 560–568, set. 2016.