



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**JÚLIA PAULA DE OLIVEIRA JÚLIO**

**AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESCARGA E DESEMPENHO DAS  
BATERIAS DE LÍTIO-OXIGÊNIO EM SISTEMAS ABERTO E  
FECHADO**

CAMPINAS

2020

**JÚLIA PAULA DE OLIVEIRA JÚLIO**

**AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESCARGA E DESEMPENHO DAS  
BATERIAS DE LÍTIO-OXIGÊNIO EM SISTEMAS ABERTO E  
FECHADO**

Dissertação de mestrado apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Gustavo Doubek

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA JÚLIA  
PAULA DE OLIVEIRA JÚLIO E  
ORIENTADA PELO PROF. DR.  
GUSTAVO DOUBEK

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

J949a Júlio, Júlia Paula de Oliveira, 1990-  
Avaliação dos produtos de descarga e desempenho das baterias de lítio-oxigênio em sistemas aberto e fechado / Júlia Paula de Oliveira Júlio. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Gustavo Doubek.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Baterias. 2. Nanotubos de carbono. 3. Produtos. I. Doubek, Gustavo, 1984-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Discharge products formation and performance results in lithium-oxygen open and closed systems

**Palavras-chave em inglês:**

Battery

Carbon nanotubes

Products

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Gustavo Doubek [Orientador]

Cristiane Barbieri Rodella

Antonio Riul Júnior

**Data de defesa:** 21-02-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-7123-423X>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8111806123590357>

Dissertação de Mestrado defendida por Júlia Paula de Oliveira Júlio e aprovada em 21 de fevereiro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Gustavo Doubek - Orientador

Dra. Cristiane Barbieri Rodella - LNLS/CNPEM

Prof. Dr. Antonio Riul Júnior - IFGW/UNICAMP

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter guiado meu caminho até aqui e por me acompanhar todo o tempo, me dando forças para continuar a cada dia. E a Nossa Senhora Aparecida por me abençoar todos os dias e por todas as graças concedidas a mim este ano.

Ao Professor Doutor Gustavo Doubek pelos ensinamentos, orientação, apoio e paciência. Admiro muito o seu trabalho e como você inspira seus alunos.

À minha mãe, Ivanete, por ser o anjo que Deus colocou na minha vida, para cuidar e zelar por mim. Por todas as orações, vibrações positivas e por sempre me apoiar em todas as minhas escolhas. O seu amor é o que faz ser uma pessoa melhor a cada dia.

À minha irmã, Sirlene, por todo incentivo e por estar sempre presente nos momentos que mais precisei. Obrigado por todo seu carinho e amor!

Ao meu pai, Pedro, por sempre ter estado ao meu lado e por acreditar nos meus sonhos.

Ao Eduardo, por todo seu amor, paciência e compreensão nos momentos difíceis. Por sempre torcer pelo meu sucesso e não medir esforços para me fazer feliz. Obrigado por tudo!

À Thais, Mariane, Leandra e Michele pela amizade e por celebrarem comigo cada conquista. Mesmo estando distantes, vocês estão sempre perto de mim em meu coração.

Ao Bruno, por ter sido o melhor amigo e parceiro de trabalho que eu poderia ter. Pelas palavras de apoio e pela sua alegria, que deixa a vida mais leve. Obrigado por toda a sua ajuda durante esse tempo. Você foi crucial no desenvolvimento deste trabalho.

À Beatriz, pela amizade e incentivo. E por dividirmos vários momentos na mesma casa.

Às pós-docs., Thayane e Chayene, que se tornaram grandes amigas, por todas as palavras de apoio, ensinamentos e ajuda durante todo esse período. Sou muito grata a vocês!

Aos amigos do LAB, Letícia, Lorrane, Bianca, Daniela, Jean, Rafael, Juliane e André, por tornarem os dias de trabalho sempre agradáveis e felizes.

Ao CNPEM-LNLS pela linha de luz XPD e aos pesquisadores por apoiar esta pesquisa.

À toda a Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, professores e funcionários.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através do processo nº 132620/2018-9, Royal Dutch Shell (Shell), Agência Nacional do Petróleo (ANP) e Fundação de Desenvolvimento da Unicamp (Funcamp), através do processo ANP 20861-1 e nº de controle Funcamp 5333.9 - SHELL/CEPETRO/Baterias de Li-O<sub>2</sub>.

## RESUMO

Preocupações com o aumento da poluição do meio ambiente e alterações climáticas, principalmente devido à emissão de gases do efeito estufa pelo uso de combustíveis fósseis, impulsiona o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia elétrica. Neste contexto, as baterias de Li-O<sub>2</sub> desempenham um papel importante devido à sua alta densidade de energia teórica e prática. Assim, esta pesquisa analisou um sistema aberto (com fluxo de oxigênio) e um sistema fechado (sem fluxo de oxigênio) em baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas, utilizando nanotubos de carbono de parede múltipla radialmente orientados funcionalizados com plasma oxigênio, como eletrodo de ar. Primeiramente, os eletrodos foram sintetizados e caracterizados. Pelas análises de MEV verificou-se que apenas a primeira e oitava bateladas de crescimentos possuíam a morfologia de ROMWCNT. Com o auxílio das técnicas de Raman e XPS confirmou-se a eficiência do tratamento com plasma oxigênio e o aumento no número de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono. Testes de descarga foram conduzidos com uma corrente de 23  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e os produtos de descarga foram caracterizados por DRX e Raman. Em ambos os sistemas, fechado e aberto, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e LiOH foram identificados, e o LiOOH.H<sub>2</sub>O, o Li<sub>2</sub>O e o LiO<sub>2</sub> foram identificados apenas para o sistema fechado. Através das análises por MEV observou-se diferentes morfologias para cada sistema. O desempenho eletroquímico das baterias foi avaliado em diferentes condições de operação. Para o sistema aberto, em uma pressão de oxigênio de 1,5 bar, quando a vazão de oxigênio aumentou, 0,1, 0,3, 0,5 L/min, a capacidade diminuiu, 2460, 2107, 1459 mAh/g, respectivamente, e para o sistema fechado, o aumento da pressão de oxigênio, 1,0, 1,5, 2,0 bar, aumentou a capacidade, 2617, 4917, 5851 mAh/g, respectivamente. Além disso, a decomposição dos produtos após a carga foi analisada, onde o LiOH, único produto detectado por DRX, foi decomposto somente no teste onde a carga ocorreu por um maior período de tempo, cerca de 50 horas.

Palavras-chave: Baterias de Li-O<sub>2</sub> Apróticas, Nanotubos de Carbono, Plasma Oxigênio, Pressão de Oxigênio, Vazão de Oxigênio, Produtos de Descarga.

## ABSTRACT

The concern about the environment pollution and climate change, mainly due the emission of greenhouse gases by the use of fossil fuels lead to the development of electric energy storage systems. In this context, Li-O<sub>2</sub> batteries play an important role due their high theoretical and practical energy density. Thus, this research analyzed an open system (with oxygen flow) and a closed system (without oxygen flow) in aprotic Li-O<sub>2</sub> batteries, using radially ordered multiwalled carbon nanotube functionalized with oxygen plasma as the air electrode. First, the electrodes were synthesized and characterized, and using SEM analysis it was observed that only the first and eighth growth had the morphology of ROMWCNT. The Raman and XPS techniques confirmed the efficiency of the treatment with oxygen plasma and the increase in the defects number in the structure of the carbon nanotubes. Discharge tests were conducted with a current of 23  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  and the discharge products were characterized by DRX and Raman. In both systems, closed and open, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and LiOH were identified, and LiOOH.H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O and LiO<sub>2</sub> were identified only in the closed system. Through SEM analysis, different morphologies were observed for each system. The electrochemical performance of the batteries was evaluated in different operating conditions. For the open system, at an oxygen pressure of 1.5 bar, when the oxygen flow rate increased, 0.1, 0.3, 0.5 L/min, the capacity decreased, 2460, 2107, 1459 mAh/g respectively, and for the closed system, the increase of the oxygen pressure, 1.0, 1.5, 2.0 bar, increased the capacity, 2617, 4917, 5851 mAh/g respectively. In addition, the decomposition of the products after charge was analyzed, in which the LiOH, the only product detected by XRD, was decomposed in the test in which the charge occurred for a longer period of time, about 50 hours.

Keywords: Aprotic Li-O<sub>2</sub> Battery; Carbon Nanotubes; Oxygen Plasma; Oxygen Pressure; Oxygen Flow; Discharge Products.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Densidades energéticas em Wh/kg para diferentes tipos de baterias recarregáveis em comparação com a gasolina.....	18
Figura 2 - Princípio de funcionamento das baterias de Li-O <sub>2</sub> .....	20
Figura 3 - Influência da formação do Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em solventes com baixo (a) e alto DN (b) na capacidade das baterias de Li-O <sub>2</sub> .....	22
Figura 4 - Representação de uma curva de descarga e carga típica das baterias de Li-O <sub>2</sub> .....	25
Figura 5 - Curvas de descarga em diferentes densidades de corrente .....	26
Figura 6 - Capacidades de descarga em densidades de corrente de 100 a 2000 μA/cm <sup>2</sup> variando a pressão de oxigênio de 1 a 25 atm .....	32
Figura 7 - Forno utilizado para a síntese dos nanotubos de carbono.....	35
Figura 8 - Reator de Plasma Pulsado-DC.....	36
Figura 9 - Célula eletroquímica .....	37
Figura 10 - Montagem dos testes eletroquímicos para o sistema aberto (a) e o sistema fechado (b).....	39
Figura 11 - Imagens de MEV em diferentes ampliações do eletrodo de ar obtido na primeira batelada de crescimento .....	44
Figura 12 - Imagens de MEV em diferentes ampliações do eletrodo de ar obtido pela segunda (a, b), terceira (c, d) e oitava (e, f) bateladas de crescimentos .....	45
Figura 13 - Perfis de descarga para o sistema aberto (a) e para o sistema fechado (b) comparando as bateladas do 1º Crescimento (1C) e 2º Crescimento (2C) .....	46
Figura 14 - Imagens de MEV em diferentes ampliações dos eletrodos ROMWCNT antes (a, b) e após a funcionalização com plasma oxigênio (c, d).....	47
Figura 15 - Espectros Raman dos eletrodos ROMWCNT antes (a) e após a funcionalização com plasma oxigênio (b).....	48
Figura 16 - Espectros de XPS dos eletrodos ROMWCNT antes (a) e após a funcionalização com plasma oxigênio (b) e Análise do pico de C1s antes (c) e após a funcionalização com plasma oxigênio (d).....	49
Figura 17 - Difractogramas comparando o eletrodo ROMWCNT antes dos testes eletroquímicos (a) com o eletrodo ROMWCNT, após descarga longa para o sistema aberto (b) e para o sistema fechado (c).....	51

Figura 18 - Espectros Raman comparando o eletrodo ROMWCNT antes dos testes eletroquímicos (a) com o eletrodo ROMWCNT, após descarga longa para o sistema aberto (b) e para o sistema fechado (c) .....	53
Figura 19 - Imagens de MEV em diferentes ampliações dos eletrodos ROMWCNT antes dos testes eletroquímicos (a, b) e após descarga longa para o sistema aberto (c, d) e para o sistema fechado (e, f).....	56
Figura 20 - Perfis de descarga para o sistema aberto (a) e para o sistema fechado (b) .....	58
Figura 21 - Perfis de descarga/carga (a) e Difractogramas dos eletrodos ROMWCNT antes e após a carga (b) para o 1° e 2° testes .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem de carbono e oxigênio antes e após a funcionalização com plasma oxigênio.....	49
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raios X
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
RRO	Reação de redução de oxigênio
REO	Reação de evolução de oxigênio
DN	Em inglês, <i>Donor Number</i> . Em português, Número de Donor.
$U_0$	Potencial padrão (V)
U	Potencial elétrico (V)
$\eta_{car}$	Sobrepotencial de carga (V)
$\eta_{des}$	Sobrepotencial de descarga (V)
FCCVD	Em inglês, <i>floating catalyst chemical vapor deposition</i> . Em português, deposição de vapor químico baseado em catalisador flutuante
MWCNTP	Em inglês, <i>multiwalled carbon nanotube paper</i> . Em português, papel de nanotubos de carbono de parede múltipla
VACNT	Em inglês, <i>vertically aligned multiwalled carbon nanotube</i> . Em português, nanotubos de carbono de parede múltipla verticalmente alinhados
ROMWCNT	Em inglês, <i>radially oriented multiwall carbon nanotube</i> . Em português, nanotubos de carbono de parede múltipla radialmente orientados
DME	Dimetoxietano
TEGDME	Tetraetileno Glicol Dimetil éter
DMSO	Dimetilsulfóxido
XAS	Espectroscopia de Absorção de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Baterias de Lítio-Ar .....	17
3.2 Funcionamento das Baterias de Li-O <sub>2</sub> Apróticas .....	19
3.2.1 Mecanismos de Reação.....	21
3.2.2 Produtos de Reação.....	23
3.3 Desafios das Baterias de Li-O <sub>2</sub> .....	24
3.4 Eletrodo de Ar .....	27
3.4.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono .....	29
3.5 Eletrólito.....	30
3.6 Condições de Operação: Pressão e Vazão de Oxigênio.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
4.1 Preparo dos Eletrodos de Ar com Nanotubos de Carbono.....	34
4.1.1 Funcionalização dos Eletrodos com Plasma Oxigênio .....	35
4.2 Montagem da Célula Eletroquímica de Li-O <sub>2</sub> .....	36
4.3 Testes Eletroquímicos .....	38
4.3.1 Testes de Descarga Longa.....	38
4.4 Caracterização do Eletrodo de Ar.....	40
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
4.4.2 Difração de Raios X (DRX).....	41
4.4.3 Espectroscopia Raman .....	42
4.4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1 Análise do Eletrodo de Ar após a Síntese .....	44

5.2	Caracterização do Eletrodo de Ar.....	47
5.3	Análise da Influência das Condições Operacionais por Caracterização Química e Morfológica.....	51
5.4	Desempenho Eletroquímico das Baterias de Li-O <sub>2</sub> .....	57
5.5	Decomposição dos Produtos de Descarga nas Baterias de Li-O <sub>2</sub> .....	60
6.	CONCLUSÃO.....	62
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

## 1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia está aumentando a cada ano, principalmente a demanda por combustíveis fósseis, e com o alto consumo de energia a degradação ambiental se torna um problema iminente e uma grande ameaça para o mundo hoje. Os combustíveis fósseis predominantemente usados em veículos automotivos são considerados os principais contribuintes para o aumento da emissão de gases do efeito estufa (BHATT et al., 2014; GIRISHKUMAR et al., 2010; ZHAO et al., 2018).

Dessa forma, uma transformação do sistema de transportes que permita sua operação de forma mais sustentável é de extrema importância ambiental (BHATT et al., 2014; ZHAO et al., 2018). Nesse contexto, o desenvolvimento de sistemas eletroquímicos de armazenamento e conversão de energia são considerados uma alternativa viável para mitigação dos danos decorrentes da poluição. Tal transformação já começou com o advento dos veículos elétricos (GIRISHKUMAR et al., 2010).

Os veículos elétricos começaram a ser amplamente adotados no início da década atual (BARAN; LOUREIRO, 2010). Contudo, tais automóveis apresentam valores elevados, baterias com peso alto e autonomia limitada em relação aos de combustão interna (FREITAS, 2012). Para modelos mais acessíveis como Nissan Leaf e Chevrolet Bolt a autonomia é de 270 km e 416 km, respectivamente (CHEVROLET, 2020; NISSAN, 2020). O Tesla Model 3 apresenta uma autonomia de 530 km e um peso elevado de bateria em torno de 480 kg (TESLA, 2020). Assim, para que os carros elétricos ganhem o mercado é preciso diminuir o peso de suas baterias e o seu custo de produção.

Durante as duas últimas décadas, a tecnologia de baterias de lítio-íon, um dos tipos mais populares de bateria recarregável para eletrônicos portáteis, provou ser a tecnologia mais robusta para aplicação nos veículos elétricos (BALAISH; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2014; IMANISHI; YAMAMOTO, 2019). Contudo, a densidade energética prática das baterias de Li-íon é baixa, 160 Wh/kg, quando comparadas aos veículos movidos a gasolina, 1700 Wh/kg. Nesse contexto, as baterias de lítio-ar, ou mais especificadamente baterias de lítio-oxigênio, possuem uma densidade de energia prática comparável à da gasolina, 1700 Wh/kg, tornando-se promissoras para o desenvolvimento dos veículos elétricos (GIRISHKUMAR et al., 2010; IMANISHI; YAMAMOTO, 2019; KIM et al., 2016).

Apesar da alta capacidade de armazenamento energético obtido pelas baterias de lítio-oxigênio (Li-O<sub>2</sub>), existem muitos desafios para a consolidação desses dispositivos, como

baixa estabilidade e condutividade iônica do eletrólito, formação de dendritos no eletrodo de lítio, busca por catalisadores eficientes, transporte ineficiente do oxigênio através dos poros do eletrodo de ar e deposição de produtos isolantes em locais ativos do eletrodo de ar poroso (GIRISHKUMAR et al., 2010; TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Dessa forma, estudos têm se concentrado em encontrar materiais para compor o eletrodo de ar que melhorem o desempenho das baterias de Li-O<sub>2</sub> (BHATT et al., 2014). A utilização de materiais de carbono, como os nanotubos de carbono, tem se mostrado eficientes devido à alta área superficial para armazenar os produtos da descarga, excelente condutividade eletrônica e alta estabilidade física e química. Além disso, os nanotubos de carbono atuam como catalisadores das reações, e podem apresentar um custo final mais acessível quando comparados aos catalisadores de metais nobres (JIANG et al., 2019; ZHANG et al., 2018).

No entanto, a superfície dos nanotubos de carbono é hidrofóbica, o que pode limitar a sua interação com o eletrólito polar usado nas baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas. A molhabilidade dos nanotubos de carbono pode ser alterada pela funcionalização com plasma oxigênio. Esse método torna a superfície dos nanotubos de carbono hidrofílica, devido a adesão de grupos de oxigênio nas suas superfícies, o que aumenta a afinidade entre a interface do eletrólito e o eletrodo (CARVALHO et al., 2019; LOBO et al., 2012).

As condições de operação das baterias de Li-O<sub>2</sub> também interferem em sua eficiência, como a pressão e vazão de oxigênio. Esses parâmetros são fundamentais para que as reações eletroquímicas ocorram na célula. Estudos demonstram que o desempenho da descarga das baterias de Li-O<sub>2</sub> tende a aumentar com o aumento da pressão de oxigênio. Enquanto, o aumento da vazão de oxigênio tende a diminuir a capacidade das baterias de Li-O<sub>2</sub> (CAPSONI et al., 2012; MOHAZABRAD; WANG; LI, 2017; PADBURY; ZHANG, 2011).

Assim, a presente pesquisa utilizou nanotubos de carbono de parede múltipla radialmente orientados funcionalizados com plasma oxigênio, como eletrodo de ar, e DMSO/LiClO<sub>4</sub>, como eletrólito, com o intuito de analisar a influência da variação da vazão de oxigênio em uma pressão de 1,5 bar, sistema aberto, e a variação da pressão de oxigênio, sistema fechado, na formação dos produtos de descarga e morfologia das baterias de Li-O<sub>2</sub>. Além disso, também foi analisada a influência desses sistemas no desempenho das baterias.

A influência de sistemas aberto e fechado em baterias de Li-O<sub>2</sub> não é amplamente estudado, o que torna o tema deste estudo relevante para o avanço do uso das baterias com maior eficiência.

## 2. OBJETIVOS

A pesquisa teve como objetivo principal analisar a influência da vazão de oxigênio, sistema aberto, e da pressão de oxigênio, sistema fechado, na formação dos produtos de descarga e na capacidade das baterias de Li-O<sub>2</sub>.

Para atingir o objetivo principal deste estudo, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Sintetizar eletrodos de nanotubos de carbono de parede múltipla radialmente orientados;
- Funcionalizar os eletrodos de nanotubos de carbono com plasma oxigênio;
- Analisar os nanotubos de carbono obtidos após a síntese por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pela capacidade atingida após a funcionalização com plasma oxigênio em uma descarga longa em sistemas aberto e fechado;
- Avaliar a influência da funcionalização com plasma oxigênio, caracterizando os eletrodos antes e após o tratamento por MEV, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS);
- Avaliar a influência dos sistemas aberto e fechado na formação dos produtos de descarga para baterias de Li-O<sub>2</sub> pela caracterização dos eletrodos, após uma descarga longa, utilizando Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman e MEV;
- Avaliar a variação da vazão de oxigênio em uma pressão fixa, em um sistema aberto, no desempenho das baterias de Li-O<sub>2</sub> com DMSO/LiClO<sub>4</sub>, como eletrólito;
- Avaliar a variação da pressão de oxigênio, em um sistema fechado, no desempenho das baterias de Li-O<sub>2</sub> com DMSO/LiClO<sub>4</sub>, como eletrólito;
- Analisar a decomposição dos produtos de descarga após a carga, para a condição operacional de 1,5 bar e 0,1 L/min, sistema aberto, por DRX.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Baterias de Lítio-Ar

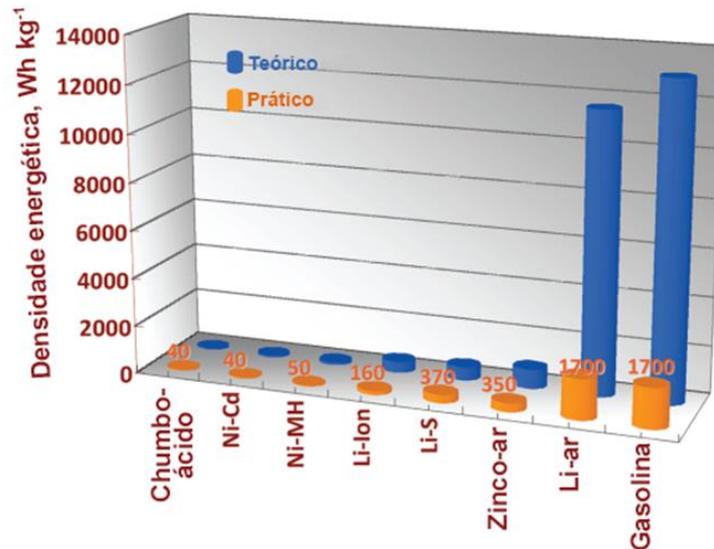
A história das baterias começa em 1859 com Planté, que realizou a demonstração da primeira bateria de chumbo e ácido. Tal equipamento veio a ser utilizado por diversos veículos elétricos desenvolvidos a partir de 1880 na França, EUA e Reino Unido (BARAN; LOUREIRO, 2010). Em 1991, a Sony introduziu no mercado as baterias de lítio-íon, que foram utilizadas principalmente em equipamentos eletrônicos portáteis e atualmente, são os sistemas de armazenamento de energia mais empregados nos veículos elétricos, pois apresentam uma densidade energética teórica de 400 Wh/kg, que é superior às baterias convencionais de chumbo-ácido (30-40Wh/kg) e de níquel-cádmio (40-60Wh/kg). No entanto, as baterias de lítio-íon apresentam uma capacidade de armazenamento energético inferior aos motores movidos a gasolina (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; TAN et al., 2017; WANG; HE; ZHOU, 2012).

A densidade energética prática para que uma bateria seja comparável aos veículos movidos a gasolina é de aproximadamente 1700 Wh/kg. Porém, existe uma diferença de densidade energética entre as baterias convencionais de lítio-íon e a densidade energética desejável. A densidade prática para uma bateria de lítio-íon é de 160 Wh/kg (KIM et al., 2016). Portanto, um novo sistema de bateria deve ser desenvolvido para aplicações em veículos elétricos com alta densidade de energia (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; IMANISHI; YAMAMOTO, 2019).

Nesse contexto, as baterias de lítio-ar se apresentam como uma alternativa promissora com altas capacidades energéticas. Esses sistemas têm potencialmente uma densidade de armazenamento de energia gravimétrica maior, em comparação com as demais baterias existentes, apresentando uma densidade de energia prática estimada em 1700 Wh/kg (GIRISHKUMAR et al., 2010). A densidade energética das baterias de lítio-ar é estimada em função da massa e do material empregado, bem como o potencial da célula. A utilização do lítio como ânodo, um metal muito leve, e o oxigênio obtido do ar torna a capacidade de armazenamento do sistema superior às demais células. Com base na oxidação de 1 kg de lítio metálico, calcula-se que a densidade de energia teórica de uma célula de lítio-ar é de 11680 Wh/kg, o que não é muito inferior ao fornecido pela gasolina,

aproximadamente 13000 Wh/kg, conforme mostrado na Figura 1 (GIRISHKUMAR et al., 2010; IMANISHI; YAMAMOTO, 2019; LU et al., 2014).

Figura 1 - Densidades energéticas em Wh/kg para diferentes tipos de baterias recarregáveis em comparação com a gasolina



Fonte: Adaptado de Girishkumar et al., 2010.

As baterias de lítio-ar são dispositivos que armazenam energia elétrica por meio das reações de formação e decomposição dos produtos da reação entre o lítio e o oxigênio (CREMASCO, 2017; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

O conceito de baterias de lítio-ar foi introduzido por Littauer e Tsai em 1974, onde foi proposto o uso de uma solução alcalina aquosa como eletrólito. Devido à reação indesejável do lítio com água, o progresso de tais sistemas foi limitado. As baterias de lítio-ar voltaram a ganhar destaque com o trabalho de Abraham e Jang em 1996, onde relataram uma bateria empregando um eletrólito não aquoso. A célula consistia em um ânodo de lítio metálico, um eletrólito de gel orgânico condutivo de lítio e um eletrodo de carbono. A formação do peróxido de lítio, como produto de reação foi observada através da espectroscopia Raman (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; LI; ISHIZAKI, 2018). Esses trabalhos pioneiros levaram a pesquisas intensivas para encontrar materiais e componentes adequados para o funcionamento das baterias de lítio-ar (LI; ISHIZAKI, 2018).

Até o momento, quatro configurações possíveis foram sugeridas para as baterias de lítio-ar. Possuem basicamente o mesmo princípio de funcionamento, diferindo apenas no tipo de eletrólito utilizado. Todos os quatro tipos de baterias consistem em um eletrodo de lítio

e um eletrodo de ar poroso, por onde se obtém oxigênio para a reação de interesse (BALAISH; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2014; BHATT et al., 2014). Três versões apresentam eletrólitos líquidos: (i) um eletrólito líquido totalmente aprótico, (ii) um eletrólito aquoso e (iii) um sistema misto, com um eletrólito aquoso imergindo no eletrodo de ar e um eletrólito aprótico imergindo o eletrodo de lítio. A quarta abordagem (iv) é uma bateria de estado sólido com um eletrólito sólido (CHAWLA, 2019; GIRISHKUMAR et al., 2010).

Cada configuração tem vantagens específicas e desafios tanto científicos como de engenharia definidos, de modo que a melhor configuração ainda é uma questão em aberto. Em baterias não aquosas de lítio-ar, também chamadas de apróticas, o oxigênio é reduzido gerando o peróxido de lítio sólido no eletrodo de ar poroso. A capacidade desse sistema de bateria é limitada pela obstrução do produto sólido e/ou passivação de superfícies ativas do eletrodo (TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018). A grande vantagem da configuração de eletrólitos aquosos ou mistos é que o produto de reação de descarga, hidróxido de lítio (LiOH) é solúvel em H<sub>2</sub>O, eliminando os problemas de obstrução do eletrodo de ar e condutividade elétrica da arquitetura aprótica. Entretanto, um desafio para sistemas aquosos e mistos é o desenvolvimento de boas membranas condutoras de íons de lítio, que protejam o eletrodo de lítio de reagir vigorosamente com a água (CHAWLA, 2019; GIRISHKUMAR et al., 2010).

Uma questão crítica comum a todas as configurações apresentadas envolve o sistema aberto das baterias de lítio-ar. Uma vez que, o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O podem reagir com o lítio, formando subprodutos como carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e o hidróxido de lítio (LiOH), os quais podem interferir no desempenho das baterias. Assim, a maioria dos experimentos até o momento, empregaram gás oxigênio (baterias de Li-O<sub>2</sub>) ao invés de ar para evitar reações paralelas (GIRISHKUMAR et al., 2010; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; ZHANG et al., 2018).

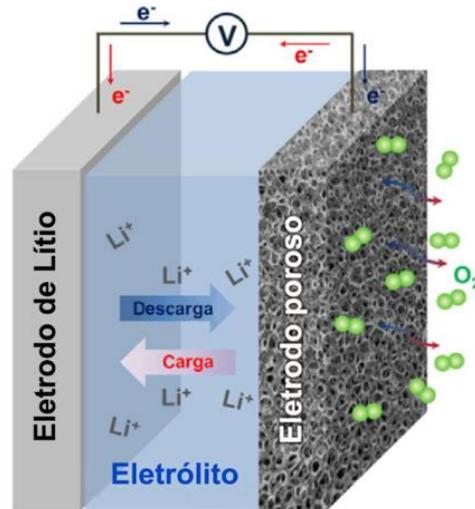
Dentre as quatro configurações apresentadas a mais comum e mais utilizada atualmente é o sistema aprótico devido a sua simplicidade e facilidade de construção em relação as demais (GIRISHKUMAR et al., 2010; OLIVEIRA, 2018).

### **3.2 Funcionamento das Baterias de Li-O<sub>2</sub> Apróticas**

As baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas são compostas por um eletrodo de lítio metálico como ânodo, um eletrólito que contém um solvente e um sal de lítio, um separador, que é um isolante elétrico, e um eletrodo de ar como cátodo, composto por um material poroso

(GIRISHKUMAR et al., 2010). O princípio de funcionamento das baterias de Li-O<sub>2</sub> em um sistema aprótico é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Princípio de funcionamento das baterias de Li-O<sub>2</sub>



Fonte: Adaptado de Tan et al., 2017.

Durante a descarga da célula, ocorre uma reação de oxidação do lítio no eletrodo de lítio, liberando um fluxo de elétrons para o circuito externo e íons de lítio no meio, no qual são conduzidos pelo eletrólito até o eletrodo de ar. Esses íons de lítio reagem com as moléculas de oxigênio que entram no sistema pelo eletrodo de ar poroso e estão adsorvidas no material ativo, promovendo a reação de redução do oxigênio (RRO) na descarga. Esse processo leva a formação e acúmulo de produtos sólidos e insolúveis nos poros do material do eletrodo de ar, como o óxido de lítio (Li<sub>2</sub>O) e o peróxido de lítio (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). O processo de decomposição dos produtos formados durante a descarga é revertido durante a carga liberando oxigênio e íons de lítio (CREMASCO, 2017; GIRISHKUMAR et al., 2010; SHU et al., 2019).

As Equações 1 e 2 mostram as reações de formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>O no cátodo, respectivamente (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; LI; ISHIZAKI, 2018).



O Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é o produto de descarga esperado em maior quantidade nas células apróticas, em comparação com Li<sub>2</sub>O (CREMASCO, 2017; GIRISHKUMAR et al., 2010; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

### 3.2.1 Mecanismos de Reação

Vários mecanismos de reação para a RRO foram propostos e o mecanismo teórico baseado nos princípios termodinâmicos é fundamentado na redução de oxigênio no cátodo durante a descarga para formar o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (BHATT et al., 2014; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; LI; ISHIZAKI, 2018).

Inicialmente, ocorre a reação de oxidação do lítio no ânodo, Equação 3. Posteriormente, ocorre a reação entre os íons de lítio e o oxigênio, formando o superóxido de lítio ( $\text{LiO}_2$ ), Equação 4. O  $\text{LiO}_2$  é considerado um intermediário para a formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Por último, ocorre a reação entre os íons de lítio e o  $\text{LiO}_2$ , formando o  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , Equação 5 (BHATT et al., 2014; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; LI; ISHIZAKI, 2018).



Uma rota alternativa de formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  envolve a redução do oxigênio a ânion superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), Equação 6. Esse radical aniônico reage com os íons de lítio para formar  $\text{LiO}_2$ , Equação 7, e o  $\text{LiO}_2$  sofre uma reação de desproporção para formar  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e oxigênio, Equação 8 (BHATT et al., 2014; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; LI; CHEN, 2017).



Após a descarga, e pela aplicação de potenciais externos ( $U$ ) ao sistema, no qual ( $U > U_0$ ), ocorre a decomposição do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , Equação 9. Essa reação é conhecida como reação de evolução do oxigênio (REO) (BHATT et al., 2014; GIRISHKUMAR et al., 2010; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; MA et al., 2015; OLIVEIRA, 2018).



Não existe um consenso sobre os mecanismos de reação para as baterias de Li- $\text{O}_2$  apróticas até o presente momento. Os mecanismos relatados são baseados principalmente em

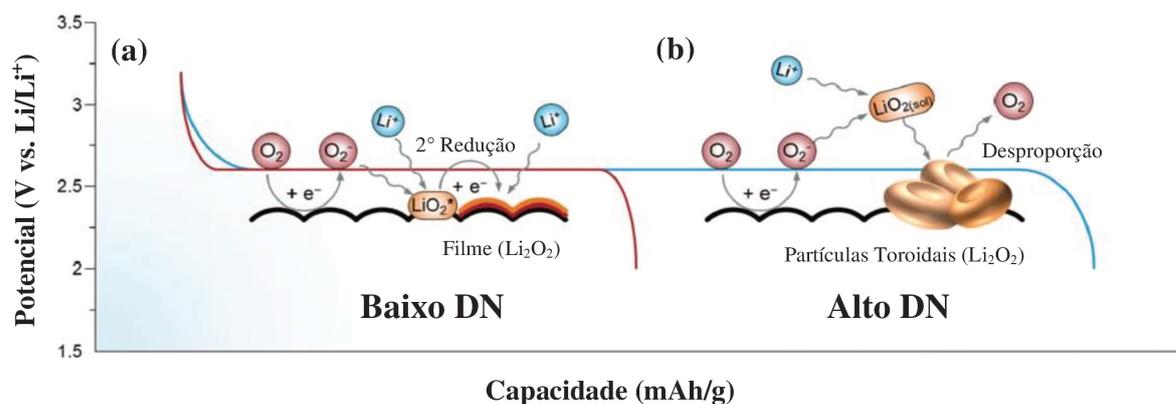
cálculos teóricos obtidos por caracterizações *ex-situ*, e não revelam exatamente os caminhos das reações no processo de descarga e carga (MA et al., 2015; ZHANG et al., 2018).

Alguns fatores podem influenciar os mecanismos de reação que ocorrem na RRO durante a descarga, como o intermediário formado,  $\text{LiO}_2$ , estar dissolvido no eletrólito ou adsorvido na superfície do eletrodo, e a densidade de corrente aplicada (AURBACH et al., 2016).

Dois modelos para a RRO foram propostos, um envolve a formação de partículas toroidais de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , crescidas a partir do intermediário  $\text{LiO}_2$ , por meio da desproporção química, e o outro descreve a formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , como um filme na superfície do eletrodo. Os dois modelos diferentes para a formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  podem ser entendidos com base no número de donor (DN, do inglês *Donor Number*) do eletrólito (AURBACH et al., 2016; LIM et al., 2017).

O  $\text{LiO}_2$  encontra-se em uma relação de equilíbrio entre o  $\text{LiO}_2$  adsorvido na superfície do cátodo ( $\text{LiO}_2^*$ ) e o  $\text{LiO}_2$  dissolvido no eletrólito. Os solventes com alto DN, como o dimetilsulfóxido (DMSO), podem fortemente solvatar e estabilizar os íons de lítio ou espécies intermediárias contendo os íons de lítio, como o  $\text{LiO}_2$ . A forte solvatação estabiliza o  $\text{LiO}_2$  em solução, o que permite que a desproporção do  $\text{LiO}_2$  ocorra de forma estável. Esse mecanismo de crescimento por solução ocasiona a formação de grandes partículas toroidais de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , como mostrado na Figura 3 (b). Por outro lado, os solventes com baixo DN exibem uma solvatação mais fraca, e o  $\text{LiO}_2$  está majoritariamente adsorvido na superfície,  $\text{LiO}_2^*$ , e, assim, não pode ser liberado de forma estável no eletrólito. Dessa forma, ocorre um mecanismo de crescimento pela superfície, e o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  se forma como um filme sobre a superfície do eletrodo, como mostrado na Figura 3 (a) (AURBACH et al., 2016; LIM et al., 2017).

Figura 3 - Influência da formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  em solventes com baixo (a) e alto DN (b) na capacidade das baterias de Li-O<sub>2</sub>



Fonte: Adaptado de Lim et al., 2017.

Esses dois modelos resultam em morfologias e propriedades distintas para o  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , o que interfere na capacidade das baterias de  $\text{Li-O}_2$ , como observado na Figura 3. A capacidade obtida nos eletrólitos de baixo DN é geralmente menor, Figura 3 (a), uma vez que a formação de um filme isolante de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  passiva a superfície do eletrodo, o que aumenta a resistência da célula durante a descarga, reduzindo a capacidade das baterias. Para os eletrólitos com alto DN, o crescimento do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  por solução gera grandes partículas toroidais, o que resulta em capacidades maiores, conforme observado na Figura 3 (b) (LIM et al., 2017).

Com relação a densidade de corrente aplicada ao sistema, a mesma pode influenciar a morfologia e cristalinidade do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Adams et al. (2013) relataram que densidades de corrente baixas ( $5\text{-}25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) favoreceram a formação de toróides. Enquanto que, altas densidades de correntes ( $50$  e  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) levaram à formação de um filme fino quase amorfo. O sistema com formação de toróides favoreceu uma maior capacidade de descarga do sistema. Adams et al. (2013) sugeriram que em uma densidade de corrente baixa, a taxa de transferência de elétrons na superfície é lenta, isso implica que a solvatação das moléculas de  $\text{LiO}_2$  ocorre em uma taxa mais rápida e, assim, a forte solvatação ocasiona a formação de toróides de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Já em uma densidade de corrente alta, a transferência de elétrons é mais rápida e o crescimento do  $\text{LiO}_2$  ocorre pela superfície, formando um filme de partículas de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  pouco cristalinas.

### 3.2.2 Produtos de Reação

Para as baterias de  $\text{Li-O}_2$  apróticas, os principais produtos de descarga relatados,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  são polares, sólidos e insolúveis no eletrólito, o que leva a precipitação dos mesmos no eletrodo de ar e durante o funcionamento contínuo das baterias são responsáveis pelo entupimento dos poros do cátodo (BHATT et al., 2014; OLIVEIRA, 2018). Como consequência, ocorre uma passivação do eletrodo em função da redução da condutividade elétrica, devido à natureza isolante dos produtos formados. Além disso, ocorre um impedimento da difusão do oxigênio para os locais de reação e, assim, as reações eletroquímicas nas baterias de  $\text{Li-O}_2$  são interrompidas quando os poros são bloqueados e/ou a superfície é coberta com os produtos da reação (ZHANG et al., 2018). Uma forma de evitar o acúmulo desses produtos é a utilização de eletrólitos polares que solubilizem os produtos formados e melhorias no eletrodo de ar para melhor armazená-los (BHATT et al., 2014; ZHANG; FOSTER; READ, 2010).

O  $\text{Li}_2\text{O}_2$  é o produto catódico principal em baterias de  $\text{Li-O}_2$  apróticas e, assim, as propriedades e as morfologias do mesmo são parâmetros importantes que influenciam o desempenho desses sistemas (MA et al., 2015).

Mitchell et al. (2011) estudaram a evolução morfológica do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  durante a descarga e seu desaparecimento na carga. As imagens de microscopia eletrônica de varredura *ex-situ* revelaram que o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  se forma primeiro como partículas esféricas nas paredes laterais do cátodo. Posteriormente, as partículas do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  evoluem para partículas na forma toroidal e com o aumento do tempo de descarga se forma um filme. O desaparecimento das partículas do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  foi observado durante a carga. Além de partículas torodais, diversas morfologias do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  são citadas na literatura, como: partículas esféricas, partículas alongadas, filmes finos ásperos e bolas porosas (BHATT et al., 2014; MA et al., 2015; ZAKHARCHENKO et al., 2013).

O uso de catalisadores inseridos no cátodo influencia a morfologia e distribuição das partículas de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Além disso, os produtos de descarga preferem nuclear e crescer ao redor dos locais defeituosos no cátodo (MA et al., 2015).

Li et al. (2012) observaram que o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  em nanofolhas de grafeno apresentou um diâmetro de partículas de 600-1000 nm. Quando as nanofolhas de grafeno foram dopadas com nitrogênio, o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  apresentou diâmetro de partículas de 200-500 nm. Além disso, a distribuição do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  foi mais uniforme nas nanofolhas de grafeno com nitrogênio. Enquanto que, nas nanofolhas de grafeno sem o nitrogênio, as partículas formaram grandes aglomerados. Os autores sugeriram que a presença das espécies de nitrogênio distribuídas na superfície do grafeno resultou em locais mais ativos, defeitos e grupos funcionais, fornecendo mais locais de nucleação e, portanto, promoveu uma maior dispersão das partículas de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Lee et al. (2012) também observaram que o aumento de defeitos na superfície do eletrodo de ar favoreceu a distribuição das partículas de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Eles evidenciaram uma distribuição uniforme de toróides de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  em toda a superfície do cátodo, utilizando  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  tratado com ácido nítrico. No cátodo sem tratamento ácido, observaram que os toróides de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  se depositaram apenas na borda externa do eletrodo e a área central ficou vazia.

Embora vários estudos tenham relatado diferentes morfologias para o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e os diversos fatores que as modificam, ainda não foi alcançado um entendimento consistente sobre os seus efeitos na cinética eletroquímica e nas RRO e OER durante o funcionamento das baterias (MA et al., 2015; SHU et al., 2019).

### **3.3 Desafios das Baterias de Li-O<sub>2</sub>**

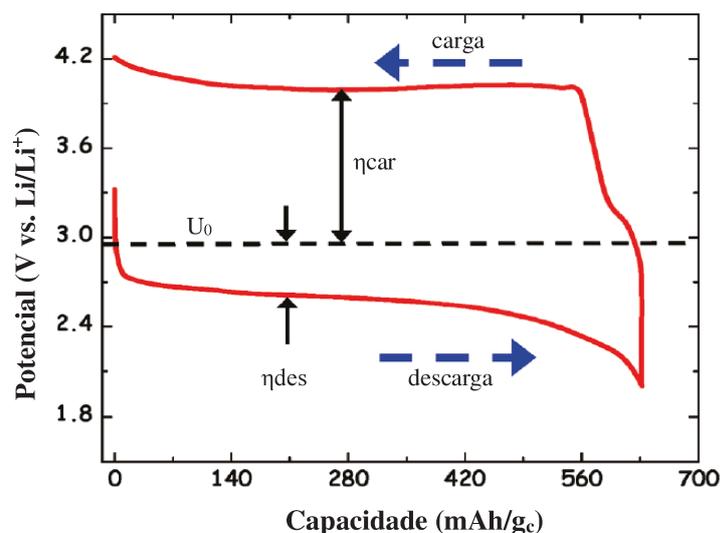
As baterias de Li-O<sub>2</sub> se apresentam como uma promessa de baterias com elevadas capacidades energéticas em relação às existentes atualmente. Entretanto, o seu uso é limitado,

pois ainda há muito o que ser explorado para aplicações práticas desse dispositivo e existem desafios a serem superados para sua consolidação no mercado (GIRISHKUMAR et al., 2010).

Os principais pontos que necessitam ser estudados e aprimorados incluem: uso de um eletrólito estável para o oxigênio e os compostos de lítio que se formam na descarga, além de apresentar alta condutividade para os íons de lítio. Melhoria no isolamento do eletrodo de lítio, através do desenvolvimento de uma camada protetora, que evite contaminações externas e a formação de dendritos de lítio. Uso de catalisadores eficientes no eletrodo de ar para reduzir o sobrepotencial de descarga e carga. Melhorias no eletrodo de ar que otimizem o transporte do oxigênio, íons de lítio e elétrons para a superfície ativa do eletrodo, além de fornecer espaço apropriado para o armazenamento dos produtos de descarga. Por último, o fornecimento adequado de oxigênio para as reações eletroquímicas, sem que a presença de possíveis contaminantes entrem no sistema (GIRISHKUMAR et al., 2010; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; PADBURY; ZHANG, 2011; TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Um dos grandes desafios para as baterias de Li-O<sub>2</sub> é a eficiência limitada, devido às perdas por excesso de potencial, sobrepotencial, ou polarização no eletrodo de ar durante os processos de descarga e carga (BHATT et al., 2014). O sobrepotencial é a diferença entre o potencial padrão de reação e o potencial de trabalho da célula, em que as reações eletroquímicas ocorrem sob determinada densidade de corrente aplicada. A Figura 4 representa uma curva de descarga e carga típica das baterias de Li-O<sub>2</sub> (PADBURY; ZHANG, 2011).

Figura 4 - Representação de uma curva de descarga e carga típica das baterias de Li-O<sub>2</sub>

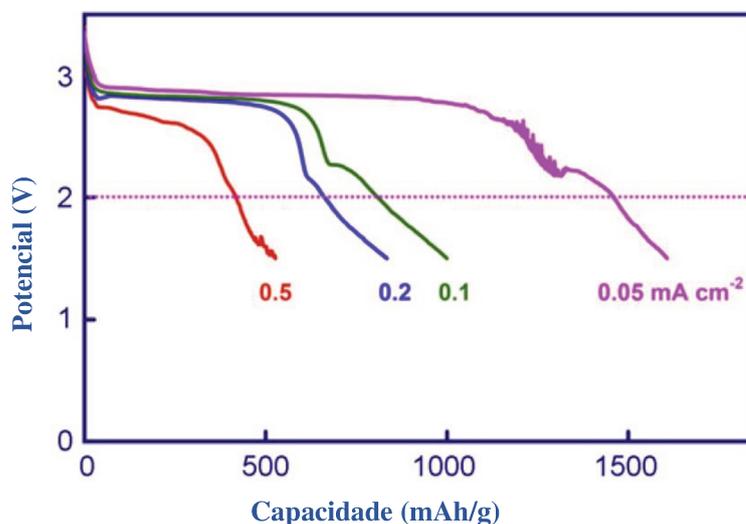


Fonte: Adaptado de Girishkumar et al., 2010.

O potencial padrão de reação das baterias de Li-O<sub>2</sub> é determinado pelos materiais ativos contidos no eletrodo de ar e no eletrodo de lítio (PADBURY; ZHANG, 2011). O potencial padrão da reação de descarga,  $U_0$ , é 2,96 V dado pela termodinâmica da reação de formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre o próprio Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme indicado pela linha tracejada na Figura 4. Contudo, o potencial de trabalho da célula durante a descarga é de aproximadamente 2,6-2,7 V, sendo inferior ao  $U_0$ . Essa diferença é denominada sobrepotencial de descarga,  $\eta_{des}$ . O potencial de carga da célula é de aproximadamente 4,0 V, assim verifica-se que o sobrepotencial de carga,  $\eta_{car}$ , é bastante superior ao de descarga (GIRISHKUMAR et al., 2010).

Essas diferenças ocorrem porque na presença de uma corrente elétrica o sistema eletroquímico encontra-se fora do estado de equilíbrio e, nesse estado, os potenciais,  $U$ , dos eletrodos são diferentes dos valores de equilíbrio,  $U_0$  (CREMASCO, 2017; GIRISHKUMAR et al., 2010; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Quanto maior for a corrente aplicada no sistema, maior será diferença entre as tensões de carga e descarga. Além disso, a densidade de corrente aplicada durante o processo de descarga e carga influencia a capacidade obtida para as baterias de Li-O<sub>2</sub>, conforme ilustrado na Figura 5 (ZHANG; FOSTER; READ, 2010).

Figura 5 - Curvas de descarga em diferentes densidades de corrente



Fonte: Adaptado de Zhang, Foster e Read, 2010.

A capacidade das baterias de Li-O<sub>2</sub> tende a diminuir com o aumento da densidade de corrente, pois ocorre uma maior formação de produtos, o que bloqueia a superfície do eletrodo e limita o transporte do oxigênio no mesmo. Já em corrente baixas, uma menor formação de

produtos torna superfície do eletrodo mais disponível para as reações eletroquímicas, o que aumenta a capacidade da célula (GIRISHKUMAR et al., 2010; XIAO et al., 2010).

Para aplicações práticas é desejável uma alta densidade de corrente operacional para alcançar um alto desempenho. Portanto, um dos principais objetivos no desenvolvimento de baterias de Li-O<sub>2</sub> é maximizar a cinética da reação do eletrodo, de modo que maiores densidades de corrente possam ser empregadas nesses sistemas, mantendo uma capacidade específica alta e estável (PADBURY; ZHANG, 2011).

### **3.4 Eletrodo de Ar**

O eletrodo de ar é um dos principais componentes responsáveis por um alto desempenho das baterias de Li-O<sub>2</sub>, sendo essencial para a ocorrência das reações eletroquímicas, aumento da capacidade e vida útil da célula durante os processos de descarga e carga (BHATT et al., 2014; TAN et al., 2017).

Os materiais utilizados como eletrodo de ar devem ter uma estrutura porosa durável para armazenar produtos de descarga; fornecer canais para o transporte do oxigênio, íons de lítio e elétrons, envolvidos na formação dos produtos de reação. Além disso, possuir molhabilidade eletrolítica adequada para satisfazer o requisito de transferência iônica durante os processos eletroquímicos (JIANG et al., 2019; MA et al., 2015; ZHANG et al., 2013).

O uso de catalisadores no eletrodo de ar é importante para reduzir as perdas por excesso de potencial ou polarização no mesmo, no qual são considerados benéficos tanto para a RRO durante a descarga, quanto para a REO durante a carga (BHATT et al., 2014; TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Os catalisadores mais utilizados incluem metais nobres, Pd, Pt, Au e Ru, e óxidos de metais de transição, contendo Mn, Fe, Co, Cu, entre outros. Contudo, o uso de metais nobres confere um maior custo ao sistema, sendo necessário o desenvolvimento de catalisadores com preços mais acessíveis (CAPSONI et al., 2012; SONG et al., 2011; TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

O carbono tem sido amplamente utilizado devido à sua excelente condutividade elétrica, elevada área superficial e estabilidade física e química satisfatória para suportar a corrosão e reações paralelas que podem ocorrer no eletrodo de ar. Os materiais de carbono podem ser classificados em três grupos: materiais comerciais (Super P, Ketjen Black e Vulcan XC-72), funcionais (grafeno, nanotubos, nanofibras e microfibras de carbono) e

dopados com materiais não metálicos (grafeno dopado com nitrogênio, entre outros) (MA et al., 2015; SONG; GUO, 2019; ZHANG et al., 2018).

A utilização dos nanotubos de carbono em baterias de Li-O<sub>2</sub> tem se mostrado eficiente. Como esses materiais possuem uma grande área superficial, a capacidade do cátodo de fornecer canais para transportar o oxigênio e acomodar os produtos de descarga formados aumenta, e como consequência, há uma melhora significativa no desempenho da bateria. Além disso, os nanotubos de carbono atuam como catalisadores das reações, e quando comparados aos catalisadores de metais nobres podem apresentar um custo final mais acessível (JIANG et al., 2019; SONG; GUO, 2019; ZHANG et al., 2018).

No estudo realizado por Chawla et al. (2017) uma capacidade de descarga de aproximadamente 1980 mAh/g foi atingida para uma densidade de corrente de 250 mA/g para eletrodos de nanotubos de carbono. Mi et al. (2014) estudaram nanotubos de carbono preparados pelo método de deposição de vapor químico baseado em catalisador flutuante (FCCVD, do inglês *floating catalyst chemical vapor deposition*) e tais eletrodos forneceram capacidades de descarga de 2079 e 3483 mAh/g<sub>carbono</sub> em eletrólitos à base de carbonato e éter, respectivamente, para uma densidade de corrente de 100 mA/g<sub>carbono</sub>. Chen et al. (2013) estudaram o comportamento de eletrodos na forma de papel de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTP, do inglês *multiwalled carbon nanotube paper*), onde atingiram uma capacidade de descarga de 34600 mAh/g<sub>carbono</sub> para uma densidade de corrente de 500 mA/g<sub>carbono</sub>. Os autores atribuíram os ótimos resultados dos eletrodos à grande quantidade de poros presentes nos MWCNTP para armazenamento do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bem como seu conjunto de redes interpenetrantes para o transporte de elétrons durante as reações envolvidas.

As propriedades do carbono, ou seja, sua área superficial, distribuição do tamanho dos poros e volume têm influência sobre a capacidade que uma bateria de Li-O<sub>2</sub> pode atingir. Uma maior área superficial implica em um maior número de sítios ativos para que as reações ocorram e, dessa forma, proporciona uma maior capacidade para o sistema. Entretanto, estudos sobre a relação entre a área superficial e a capacidade fornecida pelas baterias de Li-O<sub>2</sub> revelam que uma área superficial maior nem sempre aumenta a capacidade. O que realmente influencia são a distribuição e volume de poros, destacando-se os mesoporos (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; OLIVEIRA, 2018).

Hayashi et al. (2010) relataram em seu estudo uma correlação entre a capacidade de descarga e a área superficial dos materiais de carbono. Os materiais de carbono com maiores áreas superficiais e maior número de mesoporos forneceram maiores capacidades de descarga. A presença de microporos de carbono rapidamente obstruem suas entradas pelo eletrólito ou

pelo  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , o que impede o acesso ao interior da superfície do carbono, fornecendo baixas capacidades para a célula. Os macroporos são facilmente encharcados pelo eletrólito, o que também reduz a eficiência das baterias de Li- $\text{O}_2$  (LEE et al., 2011; LI; ISHIZAKI, 2018).

### 3.4.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono apresentam bons resultados quando utilizados em baterias de Li- $\text{O}_2$  apróticas. No entanto, os mesmos possuem uma superfície hidrofóbica, o que pode limitar a sua interação com o eletrólito polar empregado nesses sistemas e, assim, diminuir sua eficiência. Dessa forma, é interessante funcionalizar a superfície dos nanotubos de carbono, quimicamente ou fisicamente (CARVALHO et al., 2019; LOBO et al., 2012).

A molhabilidade dos nanotubos de carbono pode ser alterada com métodos químicos, como a inserção de grupos funcionais contendo oxigênio na sua superfície ou tratamento com ácido. Um método de tratamento dos nanotubos de carbono é a funcionalização com plasma oxigênio, que insere grupos de oxigênio na sua superfície, o que auxilia na formação de uma superfície hidrofílica, e assim, melhora a interação dos nanotubos com o eletrólito polar (CARVALHO et al., 2019; LOBO et al., 2012).

Lobo et al. (2012) estudaram tempos de tratamento com plasma oxigênio de 1, 2 e 5 minutos nos nanotubos de carbono de parede múltipla verticalmente alinhados (VACNT, do inglês *vertically aligned multiwalled carbon nanotube*). Eles observaram que a superfície dos nanotubos passaram de hidrofóbico para hidrofílico após 2 minutos de tratamento por medições de ângulo de contato. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X mostrou que após a funcionalização com plasma oxigênio ocorreu uma adesão de grupos de oxigênio na superfície dos nanotubos. Além disso, por espectroscopia Raman observou-se um aumento no número de defeitos estruturais nos nanotubos após o tratamento.

Carvalho et al. (2019) avaliaram o desempenho de baterias de Li- $\text{O}_2$  com DMSO/ $\text{LiClO}_4$ , como eletrólito, e nanotubos de carbono de parede múltipla radialmente orientados (ROMWCNT, do inglês *radially oriented multiwall carbon nanotube*) sem tratamento na sua superfície e com funcionalização com plasma oxigênio por 30 segundos. Os testes eletroquímicos foram realizados em duplicata e os eletrodos ROMWCNT sem tratamento apresentaram capacidades de descarga de 1062 mAh/g e 1180 mAh/g. Os eletrodos com tratamento com plasma oxigênio apresentaram um melhor desempenho, com capacidades de descarga de 1678 mAh/g e 1697 mAh/g. O que demonstrou que o tratamento com plasma oxigênio melhorou a molhabilidade do material, o que favoreceu a interação dos ROMWCNT

com o eletrólito e aumentou a capacidade do sistema. Tais valores de capacidade também demonstraram uma reprodutibilidade do sistema.

### 3.5 Eletrólito

O eletrólito é responsável pelo transporte dos íons de lítio, através da formação de caminhos condutores desses íons, dissolver o oxigênio e transportá-lo para os sítios ativos do cátodo e conduzir os elétrons nos processos eletroquímicos nas baterias de Li-O<sub>2</sub>. Além disso, o eletrólito deve dissolver os produtos de descarga, de modo a evitar a passivação do eletrodo de ar e acúmulo de produtos nos poros do mesmo (TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Dessa forma, o eletrólito deve apresentar uma série de características favoráveis para sua utilização, como as descritas abaixo:

- Apresentar uma condutividade suficientemente alta para que a taxa de capacidade seja atingida;
- Ser estável em contato com o oxigênio e com o Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Apresentar baixa volatilidade para que não evapore no cátodo poroso;
- Molhar a superfície do eletrodo de ar;
- Ter solubilidade e difusividade em oxigênio que possa garantir uma taxa adequada de transporte de massa no cátodo;
- Apresentar alguma solubilidade em Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de modo a proporcionar altas taxas;
- Apresentar baixo custo e toxicidade (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; TAN et al., 2017).

Para aplicações em baterias de Li-O<sub>2</sub>, os eletrólitos devem ser constituídos por um solvente polar e aprótico, uma vez que devem dissolver os produtos altamente polares da redução do oxigênio e evitar a precipitação dos mesmos na superfície do eletrodo, e conter um sal de lítio que compõe os íons de lítio no eletrólito (CREMASCO, 2017; LAOIRE et al., 2009).

Diversos eletrólitos foram testados para serem utilizados nas baterias de Li-O<sub>2</sub>. Inicialmente, eletrólitos à base de carbonato foram investigados em função da elevada condutividade iônica. Entretanto, estudos demonstraram que esse eletrólito era propenso à decomposição e formação de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, durante o processo de descarga, o que levou à uma busca por outros solventes mais estáveis (BHATT et al., 2014; WANG et al., 2019).

Os solventes à base de éter, como Dimetoxietano (DME) e Tetraetileno Glicol Dimetil éter (TEGDME) também foram testados, devido à estabilidade, baixa pressão de vapor e alta solubilidade do oxigênio. O TEGDME foi considerado um bom candidato para aplicações em baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas e hoje é amplamente utilizado, embora, a sua estabilidade em alto potencial (> 4,3 V) também seja afetada (TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Os líquidos iônicos apresentam baixas volatilidade, inflamabilidade e uma ampla janela eletroquímica (BALAISH; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2014; SUN; WANG; LI, 2013). Contudo, a maioria dos líquidos iônicos possuem alta viscosidade, o que gera uma grande resistência ao transporte dos íons de lítio. Além disso, muitos possuem baixa solubilidade com o sal de lítio e apresentam custo elevado (TAN et al., 2017).

O DMSO é um solvente bastante empregado em baterias de Li-O<sub>2</sub>, pois apresenta baixas viscosidade, volatilidade, alta condutividade para os íons de lítio e boa difusividade para o oxigênio. É altamente polar, o que fornece alta solubilidade aos produtos formados e apresenta uma janela eletroquímica extensa (CREMASCO, 2017; IMANISHI; YAMAMOTO, 2019; LAOIRE et al., 2010; TAN et al., 2017).

Além do solvente, o sal de lítio também desempenha um papel importante no sistema eletrolítico. Um sal de lítio ideal deve ter alta solubilidade no solvente para suportar o transporte de íons, mas também ser inerte ao solvente e outros componentes da bateria. Os sais de lítio mais empregados incluem: hexafluorofosfato de lítio (LiPF<sub>6</sub>), perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>), triflato de lítio (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), nitrato de lítio (LiNO<sub>3</sub>), entre outros (LU et al., 2014; TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Veith et al. (2012) investigaram a influência dos sais LiPF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub> e LiTFSI na descarga de uma bateria de Li-O<sub>2</sub> aprótica e observaram que o LiClO<sub>4</sub> foi o sal de lítio que apresentou melhor desempenho, pois foi o menos reativo, menos de 8% dos produtos formados continham cloro. Além disso, apresentou maior capacidade de descarga em relação aos demais.

Nesta pesquisa foi empregado como eletrólito: o solvente DMSO e o sal de lítio LiClO<sub>4</sub>, devido às características mencionadas e pelos bons resultados obtidos em análises anteriores (CREMASCO, 2017; OLIVEIRA, 2018).

### **3.6 Condições de Operação: Pressão e Vazão de Oxigênio**

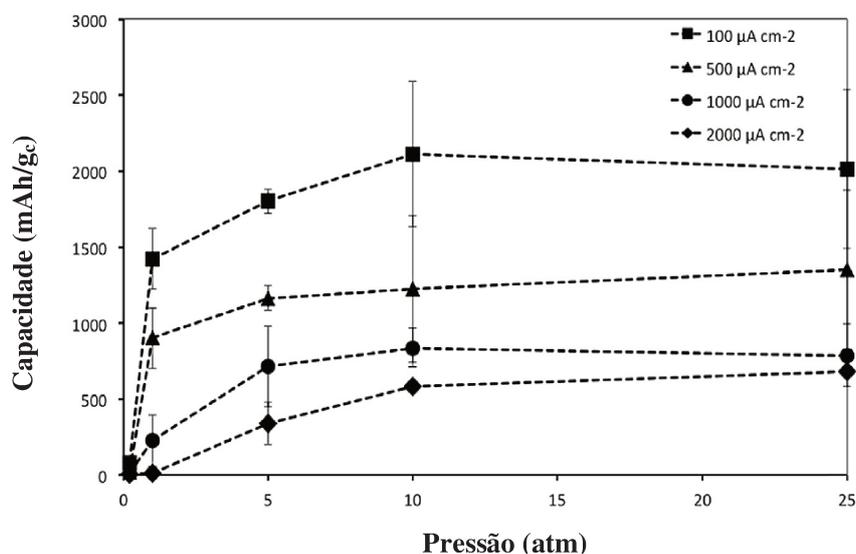
As condições de operação, como a pressão e a vazão de oxigênio empregadas no funcionamento das baterias de Li-O<sub>2</sub>, também influenciam no seu desempenho. A pressão e

vazão de oxigênio são fundamentais para que as reações eletroquímicas ocorram na célula. De um modo geral, estudos demonstram que um aumento da pressão de oxigênio leva a tempos de descarga mais elevados, devido ao aumento da difusão do oxigênio no eletrólito e no eletrodo de ar. A elevação da pressão de oxigênio também aumenta a quantidade de oxigênio disponível nos poros do eletrodo para as reações, e assim, são obtidas capacidades de descarga mais altas (CAPSONI et al., 2012; FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017; NEMANICK; HICKEY, 2014; PADBURY; ZHANG, 2011; TAN et al., 2017).

A eficiência de descarga das baterias de Li-O<sub>2</sub> tende a aumentar com o aumento da pressão de oxigênio de 1 a 10 atm. Yang e Xia (2010) estudaram o efeito da pressão de oxigênio e os resultados indicaram que o aumento da pressão de oxigênio de 1 a 10 atm em 0,1 mA/cm<sup>2</sup> melhorou a capacidade de descarga de 1390 para 2100 mAh/g<sub>carbon</sub>.

Nemanick e Hickey (2014) estudaram o efeito do aumento da pressão de oxigênio, de 1 a 25 atm, sobre a capacidade de descarga em baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas, com densidades de corrente de 100 a 2000  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A capacidade de descarga da célula aumentou de 1400 mAh/g<sub>c</sub> em 1 atm de oxigênio para 2100 mAh/g<sub>c</sub> em 10 atm de oxigênio, em uma densidade de corrente de 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . No entanto, esse efeito pareceu ser limitado, pois a capacidade de descarga não aumentou significativamente de 10 atm a 25 atm de oxigênio, conforme mostrado na Figura 6. Esses resultados indicam que não são necessárias pressões extremamente elevadas de oxigênio para atingir a capacidade máxima de descarga para células de Li-O<sub>2</sub>.

Figura 6 - Capacidades de descarga em densidades de corrente de 100 a 2000  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  variando a pressão de oxigênio de 1 a 25 atm



Fonte: Adaptado de Nemanick e Hickey, 2014.

A influência da vazão de oxigênio não é amplamente estudada ou mencionada nas pesquisas sobre baterias de Li-O<sub>2</sub>, alguns dos trabalhos que a mencionam são Dong et al. (2018) e Mohazabrad, Wang e Li (2017). Dong et al. (2018) usaram 10 cm<sup>3</sup>/min e Mohazabrad, Wang e Li (2017) usaram 0,1 e 1,0 cm<sup>3</sup>/min.

Mohazabrad, Wang e Li (2017) avaliaram a influência da vazão de oxigênio na capacidade das baterias de Li-O<sub>2</sub>. Verificaram que o aumento da vazão de oxigênio de 0,1 para 1,0 cm<sup>3</sup>/min diminuiu a capacidade de descarga de 687 para 509 mAh/g<sub>carbon</sub>. A diminuição da capacidade de descarga foi atribuída a perda do eletrólito devido ao maior arraste do eletrólito em vazões mais altas. A diminuição do eletrólito prejudica o transporte de íons de lítio, o que afeta a capacidade do sistema. Além disso, as reações não podem ocorrer no eletrodo de ar seco devido à ausência da tripla fase reacional, que requer a presença do oxigênio, eletrólito e eletrodo poroso (MOHAZABRAD; WANG; LI, 2017).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparo dos Eletrodos de Ar com Nanotubos de Carbono

O preparo dos eletrodos de nanotubos de carbono foi realizado no laboratório Carbon Sci-Tech Labs, na Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC) da Unicamp.

A metodologia utilizada para a síntese dos eletrodos com nanotubos de carbono foi a proposta por Nunes et al. (2018) e Carvalho et al. (2019). Através dessa metodologia são obtidos ROMWCNT, que crescem sobre a malha de aço inox em um forno que foi desenvolvido para o método FCCVD.

Para realizar o procedimento de crescimento dos nanotubos de carbono, os substratos utilizados, malhas de aço inox AISI 304L M100 (0,1 mm de diâmetro de malha e 0,15 mm x 0,15 mm de tamanho de poro), foram cortados em forma de discos, com 16,5 mm de diâmetro e prensadas para garantir sua uniformidade. A massa de cada um dos discos foi medida utilizando uma balança analítica (XSE205DU, Mettler Toledo Switzerland). A pesagem dos eletrodos foi feita antes e após o crescimento dos nanotubos de carbono para se obter a massa de material ativo de cada eletrodo, com precisão.

Posteriormente, os substratos passaram por uma limpeza ultrassônica em álcool etílico absoluto por 10 minutos, e preparou-se as seguintes soluções:

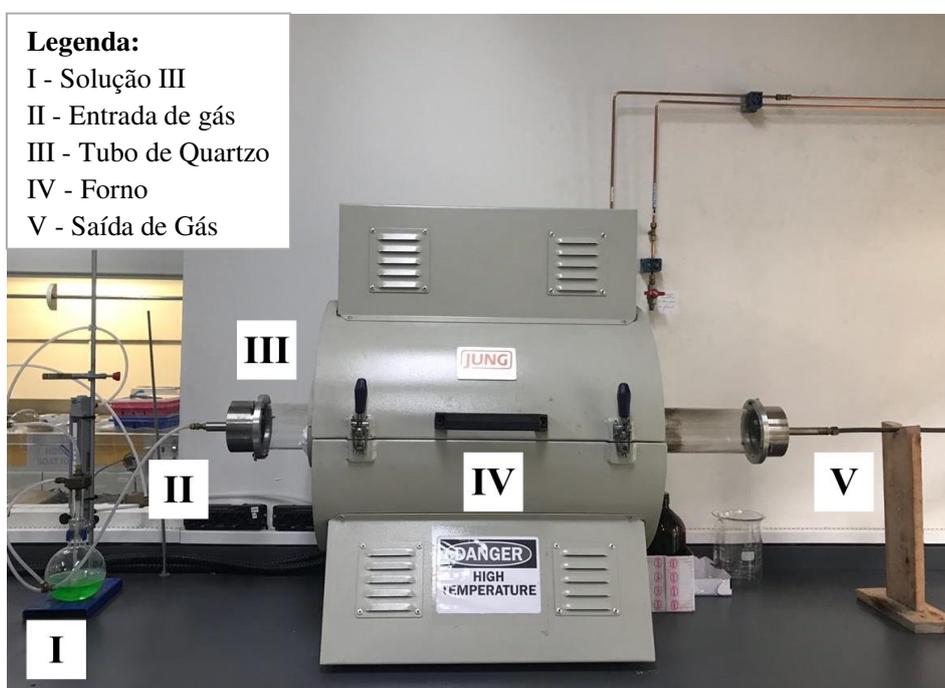
- **Solução I** - Ativação do Substrato: 5 mL de ácido clorídrico (HCl), 2,5 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 50 mL de álcool etílico absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).
- **Solução II** - Catalisador: 3,6 g de nitrato de níquel e 125 mL de álcool etílico absoluto.
- **Solução III** - Fonte de Carbono: 80 g de cânfora (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), 3,6 g de nitrato de níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 125 mL de álcool etílico absoluto.

Os eletrodos foram preparados mergulhando-se os substratos, cada um separadamente, por 30 segundos na solução I e por 60 segundos na solução II. Posteriormente, os eletrodos foram colocados no suporte de metal para irem ao forno.

O suporte de metal contendo os eletrodos foi inserido no tubo de quartzo e posicionado de modo que ficasse no meio da resistência do forno. A solução III foi colocada em um balão de fundo chato, que foi conectada ao forno. Então, o forno foi purgado com

2000 cm<sup>3</sup>/min de nitrogênio por 5 minutos para mitigar o conteúdo de oxigênio. Com a atmosfera inerte de nitrogênio, a temperatura do forno foi aumentada a uma taxa de 65 °C/min até 750°C. Após atingir essa temperatura, um fluxo contínuo de nitrogênio a uma vazão de 2000 cm<sup>3</sup>/min foi mantido por 10 minutos. Posteriormente, o vapor da solução III foi transportado para o forno por nitrogênio a uma vazão de 8000 cm<sup>3</sup>/min por 15 minutos. Após o término, cessou-se o fluxo de vapor da solução III, manteve-se um fluxo de nitrogênio em 2000 cm<sup>3</sup>/min e desligou-se o aquecimento. O forno foi aberto para o ambiente após atingir a temperatura de 150 °C. O forno utilizado para o crescimento dos nanotubos de carbono é mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Forno utilizado para a síntese dos nanotubos de carbono



Fonte: Do Autor.

Após a síntese, os eletrodos foram pesados e os com massas na faixa de 0,8-2,0 mg foram selecionados para a funcionalização com plasma oxigênio e para os posteriores testes eletroquímicos.

#### 4.1.1 Funcionalização dos Eletrodos com Plasma Oxigênio

Os eletrodos de ar foram funcionalizados com plasma oxigênio, com base na metodologia de Carvalho et al. (2019). O tempo de tratamento da superfície dos eletrodos foi

modificado para 2 minutos, com base nos resultados de Lobo et al. (2012). O procedimento foi realizado em um reator de plasma pulsado-DC desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Carbon Sci-Tech Labs, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Reator de Plasma Pulsado-DC



Fonte: Do Autor.

As amostras foram colocadas dentro do reator de plasma e mantidas em vácuo de 5,0 mbar com vazão de oxigênio de 110 cm<sup>3</sup>/min, frequência da fonte em aproximadamente 22 kHz e tensão em 1,5 kV. A funcionalização com plasma oxigênio foi realizada por 2 minutos de cada lado dos eletrodos (CARVALHO et al., 2019; LOBO et al., 2012).

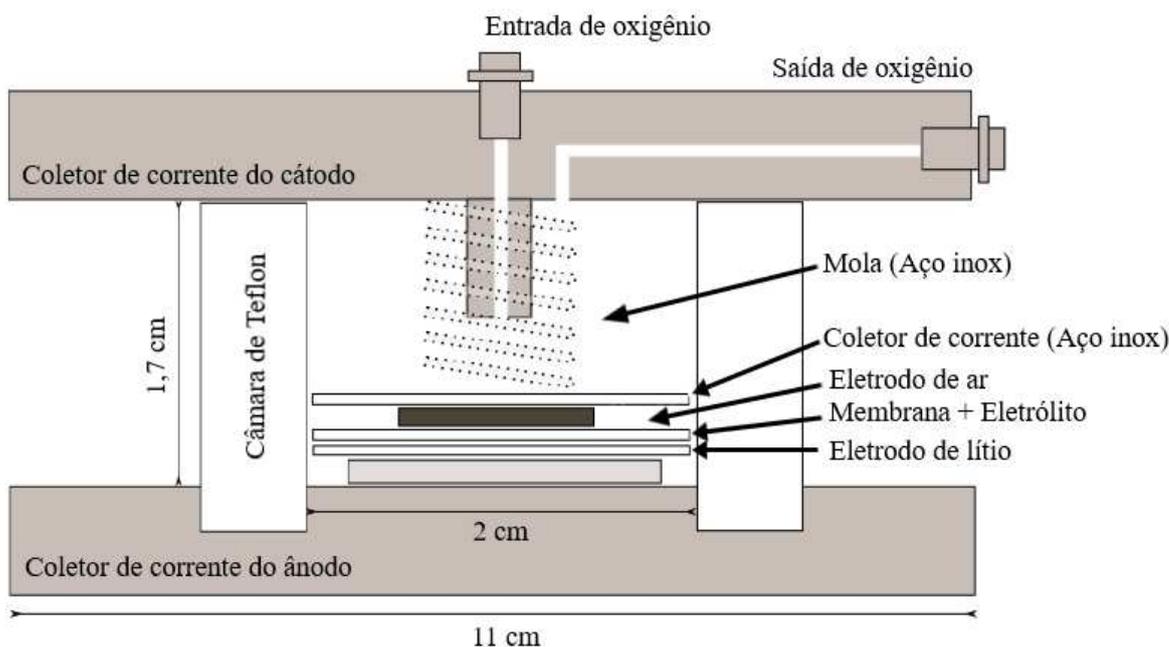
Após a funcionalização, os eletrodos foram armazenados em uma *Glove-Box* (LABstar *Glove Box Workstation* - Mbraun) para evitar a exposição ao meio ambiente.

#### **4.2 Montagem da Célula Eletroquímica de Li-O<sub>2</sub>**

A célula eletroquímica empregada nos testes foi desenvolvida pelo LAB (Laboratório Avançado de Baterias) da FEQ Unicamp, sendo utilizada em ensaios anteriores por Cremasco (2017) e Oliveira (2018). Essa célula é constituída por dois coletores de corrente de aço inox, sendo o ânodo a parte inferior e o cátodo a parte superior. A parte superior possui conexões auto vedantes *Swagelok*® que isola a célula e permite a entrada e saída de oxigênio.

Além disso, possui vedações do tipo *o-ring*, e um cilindro com paredes de politetrafluoretileno (*Teflon*) que permite o isolamento elétrico entre os coletores. É nesse cilindro que os componentes que compõe a bateria foram adicionados. Internamente, há uma mola para garantir o contato elétrico e a pressão entre o ânodo, a membrana e o cátodo, conforme mostrado na Figura 9 (CREMASCO, 2017; OLIVEIRA, 2018).

Figura 9 - Célula eletroquímica



Fonte: Adaptado de Cremasco, 2017.

Devido à sensibilidade do lítio metálico em função de sua reação explosiva com a água e oxidação na presença de oxigênio, a montagem da célula foi realizada na *Glove-Box*, que é um equipamento que possui atmosfera de argônio, o que permite controlar as quantidades de oxigênio e água para valores inferiores a 10 ppm.

Para montar a bateria de Li-O<sub>2</sub>, inicialmente, foi adicionado à célula eletroquímica um disco de lítio metálico (*Tob Machine*, 99,99%), como eletrodo de lítio. Posteriormente, colocou-se uma membrana separadora de fibra de vidro (*Whatman Millipore*), 100 µL de eletrólito, contendo 0,1 mol/L de LiClO<sub>4</sub> (*Sigma Aldrich*, 99,99% anidro) em DMSO (*Sigma Aldrich*, 99,99% anidro) e por último adicionou-se o eletrodo de ar, ROMWCNT funcionalizado com plasma oxigênio. Um coletor de corrente e uma mola de aço inox foram adicionados à célula, que então foi fechada e devidamente vedada (CREMASCO, 2017; OLIVEIRA, 2018).

Após a montagem da célula, a mesma ficou em repouso por 3 dias na *Glove box*. Esse tempo de repouso foi realizado de acordo com o trabalho de Carvalho et al. (2019), onde foi observado que os eletrodos compostos por nanotubos de carbono obtidos via FCCVD necessitavam de 3 dias para garantir o equilíbrio do sistema. Nesse sentido, o eletrólito é capaz de permear todo o eletrodo de ar e, com isso, garantir resultados mais confiáveis e reproduzíveis.

### **4.3 Testes Eletroquímicos**

Os testes eletroquímicos foram realizados com o objetivo de analisar a influência da variação da vazão de oxigênio em uma pressão constante de 1,5 bar, esse sistema foi nomeado como sistema aberto. O sistema com variação da pressão de oxigênio, sem variação da vazão de oxigênio, foi intitulado como sistema fechado.

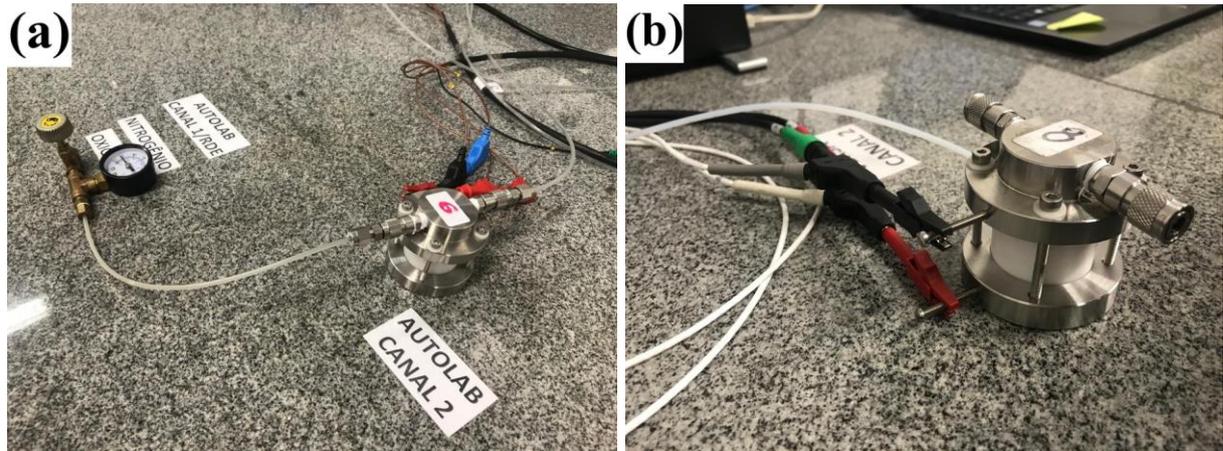
Para o sistema aberto, os testes eletroquímicos foram conduzidos em três condições de vazão de oxigênio diferentes: 0,1 L/min; 0,3 L/min e 0,5 L/min a uma pressão de oxigênio de 1,5 bar. Para o sistema fechado utilizou-se as pressões de oxigênio de 1,0 bar; 1,5 bar e 2,0 bar. Os valores de pressão e vazão de oxigênio foram definidos considerando os valores que são utilizados no grupo de pesquisa do LAB.

#### **4.3.1 Testes de Descarga Longa**

Os testes eletroquímicos foram realizados no Potenciostato Multi Autolab/M204 em uma configuração de 2 eletrodos, no qual o contra eletrodo foi conectado ao eletrodo de referência (lítio), e então, conectado ao coletor de corrente do ânodo da célula eletroquímica. O sensor e o eletrodo de trabalho, que formam o outro terminal, também foram conectados ao coletor de corrente do cátodo da célula (CREMASCO, 2017; OLIVEIRA, 2018).

Para o sistema aberto, as conexões de entrada e saída de oxigênio foram encaixadas, e posteriormente, foi feito o ajuste de vazão e pressão de oxigênio a serem analisadas. Para o sistema fechado, foi realizado apenas o controle da pressão de oxigênio de saída da célula, assim, após ser atingida a pressão a ser analisada, as conexões de entrada e saída foram removidas. A montagem dos testes eletroquímicos é ilustrada na Figura 10, para o sistema aberto, Figura 10 (a), e para o sistema fechado, Figura 10 (b).

Figura 10 - Montagem dos testes eletroquímicos para o sistema aberto (a) e o sistema fechado (b)



Fonte: Do Autor.

Com base nas condições utilizadas nos testes eletroquímicos pelo grupo de pesquisa do LAB, os testes foram conduzidos para os sistemas aberto e fechado utilizando os parâmetros a seguir:

- Potencial de Circuito Aberto: 30 min;
- Potencial de descarga: 2,2 V;
- Potencial de carga: 4,5 V;
- Corrente aplicada/Densidade de corrente: 50  $\mu\text{A}$ /23  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;
- Atmosfera de oxigênio puro: 99,9%.

Os testes eletroquímicos tiveram como resposta a diferença de potencial em função do tempo. Com a corrente elétrica utilizada no experimento (mA), o tempo total (h) de funcionamento da célula e a massa de material ativo presente no eletrodo de ar (g) foram calculados os valores de capacidade gravimétrica (mAh/g), conforme mostrado na Equação 10. Com isso, obteve-se os gráficos de potencial em função da capacidade para a posterior análise do desempenho eletroquímico das baterias de Li-O<sub>2</sub>.

$$\text{Capacidade gravimétrica} \left( \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{corrente (mA)} \times \text{tempo (h)}}{\text{massa material ativo (g)}} \quad (10)$$

Ao término dos testes, as células foram purgadas com nitrogênio por 30 min, para retirar o oxigênio remanescente, e assim pudessem ser abertas dentro da *Glove-box*, sem

contaminá-la. Os eletrodos foram mantidos nesse ambiente inerte, para evitar que os produtos de lítio formados interagissem com a umidade da atmosfera e pudessem ser modificados.

#### **4.4 Caracterização do Eletrodo de Ar**

As técnicas de caracterização têm sido amplamente empregadas nos últimos anos em baterias de Li-O<sub>2</sub>, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman. Essas técnicas são fundamentais para um melhor entendimento do funcionamento desses sistemas, uma vez que se conhece pouco dos reais processos que ocorrem, como os mecanismos de reação, intermediários formados e sobre os produtos finais. Além disso, é possível analisar as estruturas do eletrodo de ar, componente essencial das baterias (GITTLESON et al., 2015; MA et al., 2016).

Dessa forma, foi utilizada a Espectroscopia Raman, MEV e XPS para analisar os eletrodos de ar antes e após a funcionalização com plasma oxigênio.

A análise dos produtos de descarga foi realizada por caracterização *ex-situ* dos eletrodos, após a descarga, por DRX e Espectroscopia Raman. Além disso, a morfologia dos eletrodos foi analisada por MEV. Os eletrodos que apresentaram uma descarga longa foram utilizados nas caracterizações, sendo referentes aos testes de 1,5 bar e 0,5 L/min, sistema aberto e 2,0 bar, sistema fechado.

Para analisar a decomposição dos produtos de descarga após a carga foi empregada a caracterização *ex-situ* dos eletrodos por DRX. Foram utilizados dois eletrodos, que apresentaram um ciclo de descarga e carga, sendo referentes aos testes realizados nas mesmas condições operacionais de 1,5 bar e 0,1 L/min.

##### **4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, fornecendo informações sobre a morfologia e modificação da mesma (LOBO et al., 2012). Esse equipamento utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra. Quando o feixe incide na amostra, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe

com a amostra são coletadas pelo detector do equipamento para formar as imagens (DEDAVID, 2007).

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect F50 (SEM-FEG HR), operando em 5 kV, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - CNPEM).

#### 4.4.2 Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X é uma das técnicas utilizadas para caracterização de sólidos, geralmente empregada para identificação de materiais cristalinos. A técnica de DRX ocorre pela emissão de feixes monocromáticos de raios X, por um tubo de raio X, que ao atingir os átomos nos planos cristalinos provocam a vibração dos elétrons e a emissão de ondas na mesma frequência que a do raio X do feixe emissor, mas em diferentes direções, representando o surgimento de interferências que podem ser construtivas ou destrutivas. Caso a onda espalhada nos planos cristalinos apresente a mesma direção, mesma fase e energia em relação a onda incidente ocorre a interferência construtiva, e os feixes de raios X conseguem ser refletidos e captados pelo detector, obedecendo a Lei de Bragg. Caso a onda espalhada não apresente a mesma direção em relação a onda incidente, ocorre a interferência destrutiva (ATKINS; JONES, 2006; SMART; MOORE, 2005).

O fenômeno de DRX é regido pela Lei de Bragg, conforme apresentado pela Equação 11, que relaciona o comprimento de onda dos raios X ( $\lambda$ ) à distância entre os planos atômicos ( $d$ ). Nessa Equação,  $n$  é um número inteiro positivo, e  $\theta$  é o ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (SURYANARAYANA; NORTON, 1998).

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (11)$$

As análises por DRX foram realizadas na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - CNPEM). As medidas foram realizadas com energia de 7 keV e um detector de tiras Mythen 1K foi instalado a 1m do difratômetro para aquisição rápida de padrões de difração de Raio X. Nessa configuração, a resolução angular é 0,050 e o detector adquire 3,50 ao mesmo tempo na faixa de  $2\theta$  de 25° a 45°.

### 4.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman aplicada em baterias de Li-O<sub>2</sub> é uma ferramenta valiosa, pois melhora a detecção de componentes de baixa concentração e de espécies não cristalinas formados durante o processo de descarga (BHATT et al., 2014; GITTLESON et al., 2015).

Quando uma onda eletromagnética incide sobre a superfície de uma amostra, a maior parte da radiação eletromagnética espalhada tem a mesma energia que a radiação incidida, o que é chamado de espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. Uma pequena parte dessa radiação espalhada apresenta frequência diferente da radiação incidente, conhecido por espalhamento inelástico ou espalhamento Raman (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

Para que as bandas Raman sejam visualizadas, a vibração da molécula deve causar uma alteração na polarização da mesma, que representa uma deformidade na nuvem de elétrons do átomo, ou seja, mudança do estado energético da amostra. O espectro Raman relaciona a intensidade da radiação espalhada na amostra em função da energia dessa radiação, que pode ser fornecida por meio da diferença entre a radiação incidente e a espalhada, chamada de deslocamento Raman ou Raman shift (PETER, 2011; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

As análises empregando a espectroscopia Raman foram realizadas no laboratório Carbon Sci-Tech Labs, na Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC) da Unicamp, utilizando o espectrômetro Renishaw. Os espectros Raman foram obtidos com um laser He-Ne 633 nm, com uma objetiva de 50X e o Raman Shift foi calibrado usando a sílica interna do instrumento posicionada a 520,6 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram medidos ao longo de 80 segundos com 5 acumulações.

Uma célula da El-cell, modelo ECC-Opto-Std, com janela de safira foi utilizada como porta amostra para as análises em espectroscopia Raman, no qual a safira é inerte ao lítio e apresenta picos bem definidos no espectro Raman.

### 4.4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados com raios X é uma técnica que fornece uma análise elementar e informações sobre ligações químicas de superfícies sólidas. A técnica de XPS consiste em incidir um feixe monocromático de raios X sobre a amostra, o que promove a absorção de energia e a ejeção de um elétron, fotoelétron, com velocidades diversas, na qual pode ser mensurada a energia cinética do elétron ejetado. Os elementos presentes na superfície da amostra, assim como sua estrutura eletrônica, são caracterizados pela análise das energias

de ligação relativa aos picos originados pelos fotoelétrons (ALFORD; FELDMAN; MAYER, 2007).

As medições por XPS foram realizadas em um analisador Thermo Alpha multicanal 110-Analisador Hemisférico, equipado com um monocromador com radiação 1486,6 eV Al K $\alpha$ . As análises foram conduzidas em uma câmara de vácuo e a pressão foi inferior a  $2 \times 10^{-7}$  Pa. Os espectros de varredura foram medidos com um passo de energia constante de 20 eV. Os percentuais de cada espécie foram obtidos a partir de um fit, utilizando Shirley como background, a partir do software QUASE.

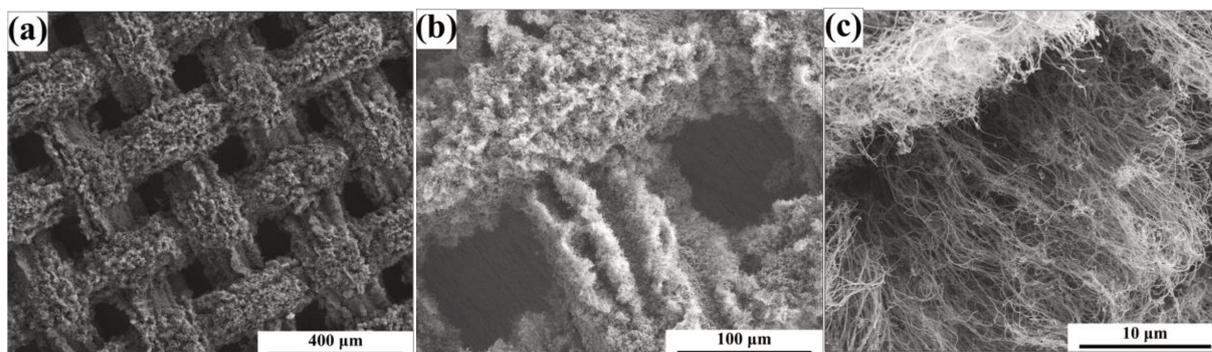
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análise do Eletrodo de Ar após a Síntese

Os eletrodos de ar foram caracterizados por MEV com o objetivo de analisar o crescimento obtido após a síntese dos nanotubos de carbono, empregando a metodologia de Carvalho et al. (2019) e Nunes et al. (2012).

As imagens de MEV em diferentes ampliações da primeira batelada de crescimento são apresentadas na Figura 11 (a), (b) e (c).

Figura 11 - Imagens de MEV em diferentes ampliações do eletrodo de ar obtido na primeira batelada de crescimento

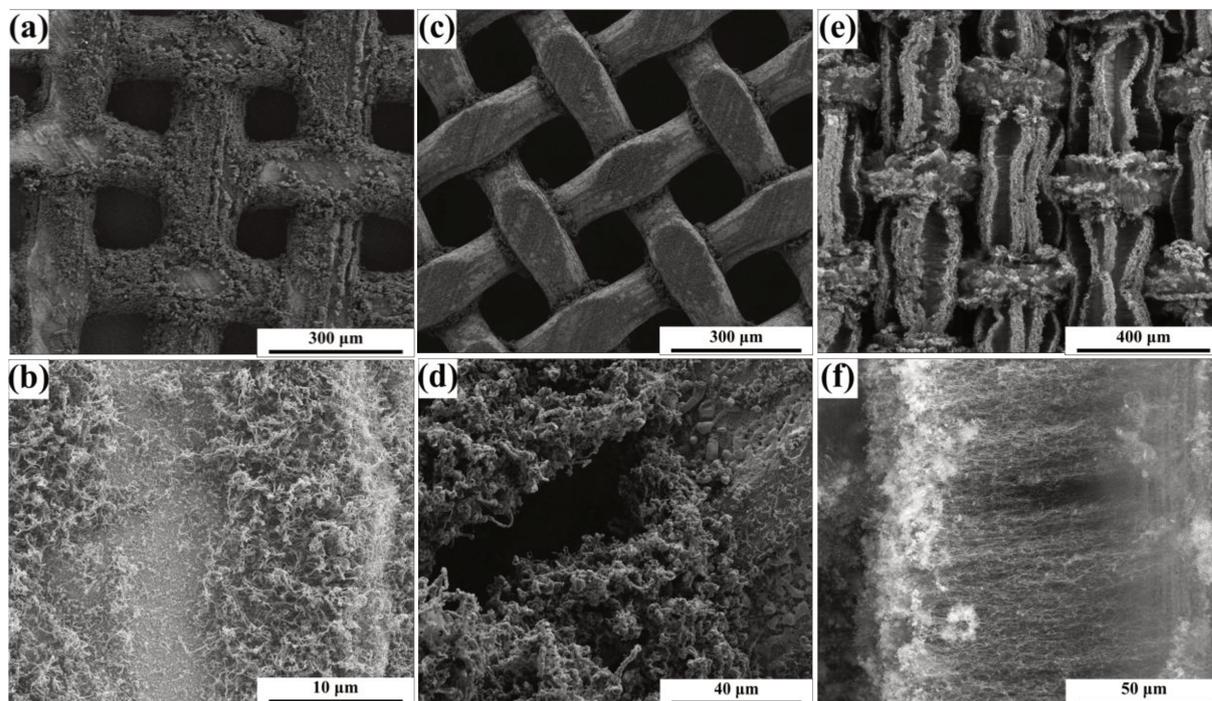


Fonte: Do autor.

Pela análise do eletrodo obtido, observa-se que os nanotubos de carbono são radialmente orientados em relação ao substrato metálico, podendo ser classificados como nanotubos de carbono de parede múltipla radialmente orientados, de acordo com a morfologia dos nanotubos de carbono obtida pela metodologia de Carvalho et al. (2019) e Nunes et al. (2012), seguida neste estudo.

Comparando o eletrodo da primeira batelada de crescimento, Figura 11 (a), (b) e (c), com os eletrodos obtidos pela segunda, Figura 12 (a) e (b), terceira, Figura 12 (c) e (d), e oitava bateladas de crescimentos, Figura 12 (e) e (f), é possível observar que a morfologia dos ROMWCNT, prevista pela metodologia, foi obtida somente na primeira e oitava bateladas de crescimentos. A segunda e terceira bateladas apresentaram morfologias com características diferentes em relação aos ROMWCNT.

Figura 12 - Imagens de MEV em diferentes ampliações do eletrodo de ar obtido pela segunda (a, b), terceira (c, d) e oitava (e, f) bateladas de crescimentos

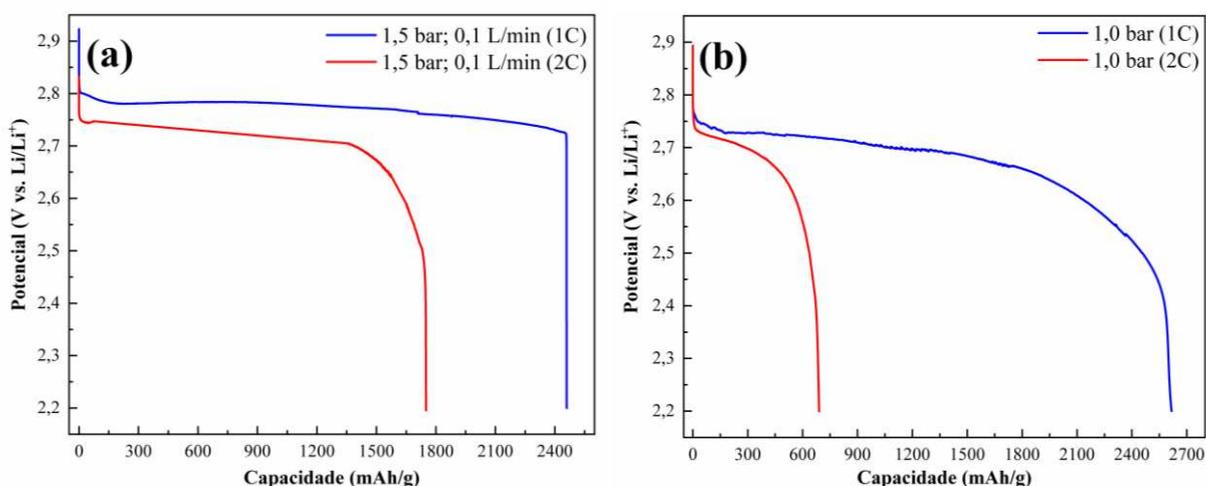


Fonte: Do autor.

Essa diferença entre as bateladas de crescimentos não é totalmente entendida, uma vez que todas as sínteses foram realizadas utilizando os mesmos procedimentos propostos pela metodologia aplicada. Contudo, a metodologia envolve o controle de diferentes parâmetros, além de ser influenciada pela limpeza do tubo de quartzo. Desta forma, mesmo efetuando os procedimentos de forma criteriosa observou-se essa baixa reprodutibilidade.

Os eletrodos da primeira e segunda bateladas de crescimentos após a funcionalização com plasma oxigênio foram submetidos aos testes eletroquímicos por uma descarga longa com uma densidade de corrente de  $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , em um sistema aberto com pressão e vazão de oxigênio de 1,5 bar e 0,1 L/min, respectivamente, e em um sistema fechado com pressão de 1,0 bar. A Figura 13 apresenta os perfis de descarga para os sistemas aberto e fechado.

Figura 13 - Perfis de descarga para o sistema aberto (a) e para o sistema fechado (b) comparando as bateladas do 1º Crescimento (1C) e 2º Crescimento (2C)



Fonte: Do autor.

As capacidades de descarga obtidas para o sistema aberto foram de 2460 mAh/g e 1751 mAh/g para a primeira e segunda bateladas de crescimentos, respectivamente, Figura 13 (a). Para o sistema fechado foram de 2617 mAh/g e 690 mAh/g para a primeira e segunda bateladas, respectivamente, Figura 13 (b). Com esses resultados obtidos de capacidade de descarga foi possível observar uma influência da morfologia sintetizada dos nanotubos de carbono no desempenho das baterias de Li-O<sub>2</sub>. As capacidades obtidas para os eletrodos da primeira batelada de crescimento, para ambos os sistemas, foram maiores que as capacidades obtidas para a segunda batelada de crescimento. Demonstrando que os ROMWCNT, obtidos pela primeira batelada de crescimento, foram mais eficientes que os nanotubos sintetizados na segunda.

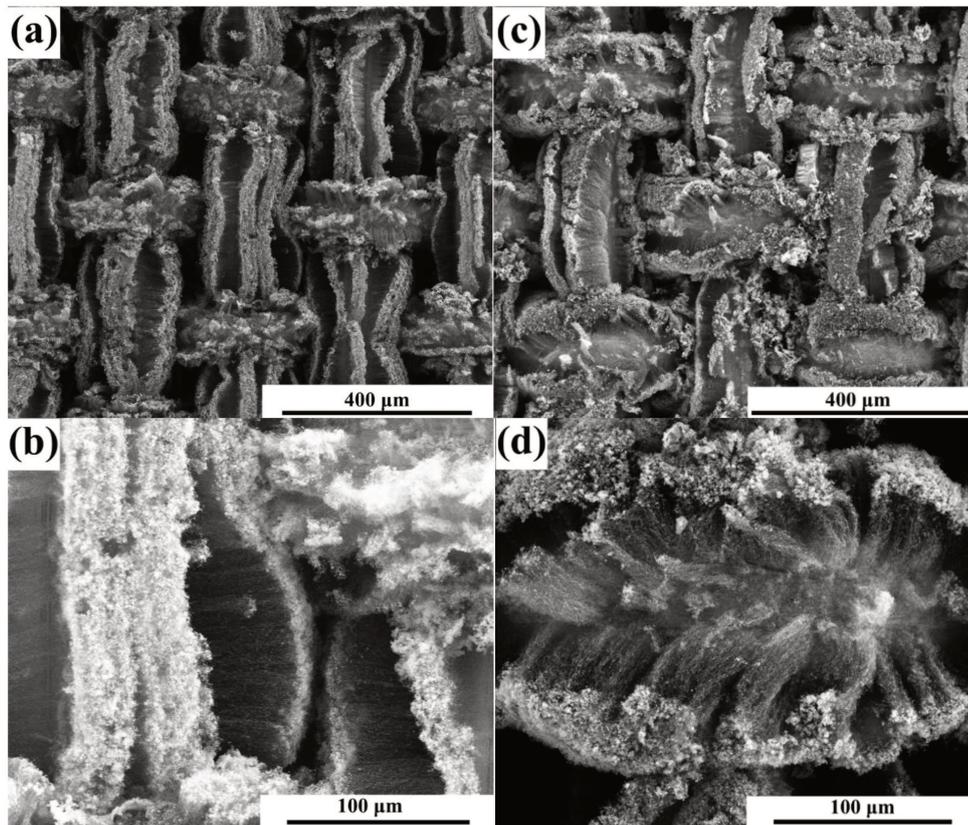
Além disso, analisando o potencial e sobrepotencial de descarga, em relação ao potencial padrão da reação de descarga, 2,96 V, observa-se para o sistema aberto, Figura 13 (a), que os platôs de descarga foram de 2,78 V e 2,74 V vs. Li/Li<sup>+</sup> e os sobrepotenciais de descarga foram de 0,18 V e 0,22 V para a primeira e segunda bateladas de crescimentos, respectivamente. Para o sistema fechado, Figura 13 (b), os platôs de descarga foram de 2,75 V e 2,72 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, com sobrepotenciais de 0,21 V e 0,24 V para a primeira e segunda bateladas de crescimentos, respectivamente. O que demonstra que as descargas para a primeira batelada de crescimento, em ambos os sistemas, ocorreram em um maior potencial e, conseqüentemente, menor sobrepotencial de descarga. Dessa forma, a primeira e oitava bateladas de crescimentos, com a morfologia de ROMWCNT, foram utilizadas para os demais testes eletroquímicos.

## 5.2 Caracterização do Eletrodo de Ar

Os eletrodos de ar, ROMWCNT antes e após a funcionalização com plasma oxigênio, foram caracterizados usando MEV (Figura 14), espectroscopia Raman (Figura 15) e XPS (Figura 16) com o intuito de analisar a influência do tratamento com plasma oxigênio na morfologia e estrutura dos mesmos.

A Figura 14 apresenta as imagens de MEV dos eletrodos antes e após a funcionalização com plasma oxigênio em diferentes ampliações. Comparando-se os eletrodos antes, Figura 14 (a) e (b), e após o tratamento, Figura 14 (c) e (d), pode-se notar pequenas alterações na morfologia da superfície dos ROMWCNT. A morfologia se tornou menos ordenada e há o surgimento de espaços maiores entre os nanotubos de carbono. Essa modificação na morfologia do eletrodo após o tratamento com plasma oxigênio também foi observada por Lobo et al. (2011), após 2 minutos de tratamento, onde ocorreu uma mudança parcial nos arranjos emaranhados do eletrodo VACNT utilizado.

Figura 14 - Imagens de MEV em diferentes ampliações dos eletrodos ROMWCNT antes (a, b) e após a funcionalização com plasma oxigênio (c, d)

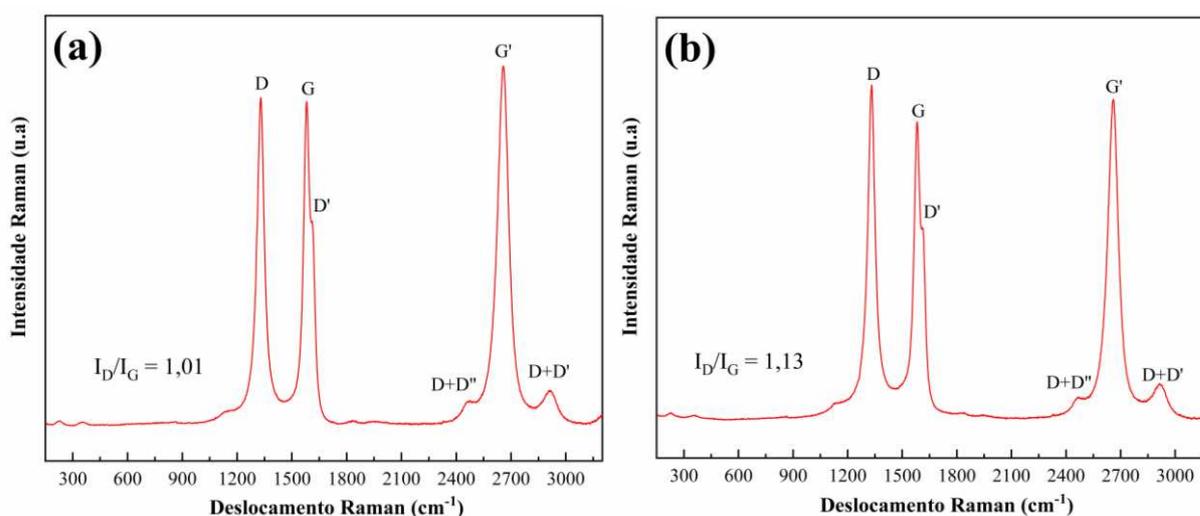


Fonte: Do autor.

A análise dos eletrodos antes e após a funcionalização com plasma oxigênio, pela espectroscopia Raman, é mostrada na Figura 15, onde observa-se a presença das bandas características dos nanotubos de carbono, representadas pelas Banda G (Grafite) e Banda D (Defeitos). Os espectros Raman apresentados são composto por quatro bandas principais: D ( $1327\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1575\text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $1615\text{ cm}^{-1}$ ) e G' ( $2662\text{ cm}^{-1}$ ), e outras duas bandas importantes, D + D'' ( $2463\text{ cm}^{-1}$ ) e D + D' ( $2932\text{ cm}^{-1}$ ) (DRESSELHAUS et al., 2005; ZDROJEK et al., 2004).

A espectroscopia Raman também auxilia no entendimento da presença de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono, através da intensidade da banda D, e a razão entre a intensidade das bandas D e G, ( $I_D / I_G$ ), é uma ferramenta importante para avaliar o número de defeitos estruturais. Um aumento dessa razão representa um maior número de ligações  $sp^3$  do carbono, e esse aumento está relacionado à presença de defeitos estruturais, conforme relatado por Cançado et al. (2011) e Lee; Peng e Liu (2008). Dessa forma, analisando a razão  $I_D / I_G$  mostrada nos espectros Raman, Figura 15 (a) e (b), observa-se que o eletrodo ROMWCNT funcionalizado com plasma oxigênio apresentou uma razão  $I_D / I_G$  mais alta (1,13) do que o eletrodo ROMWCNT antes do tratamento (1,01), demonstrando que o eletrodo após o tratamento apresentou um maior número de defeitos estruturais. Semelhante aumento no número de defeitos nas estruturas dos nanotubos de carbono após a funcionalização com plasma oxigênio foi reportado por Duch et al. (2018), onde a razão  $I_D / I_G$  antes do tratamento era de 1,63 e após 2 minutos de tratamento foi de 1,87 para eletrodos MWCNT.

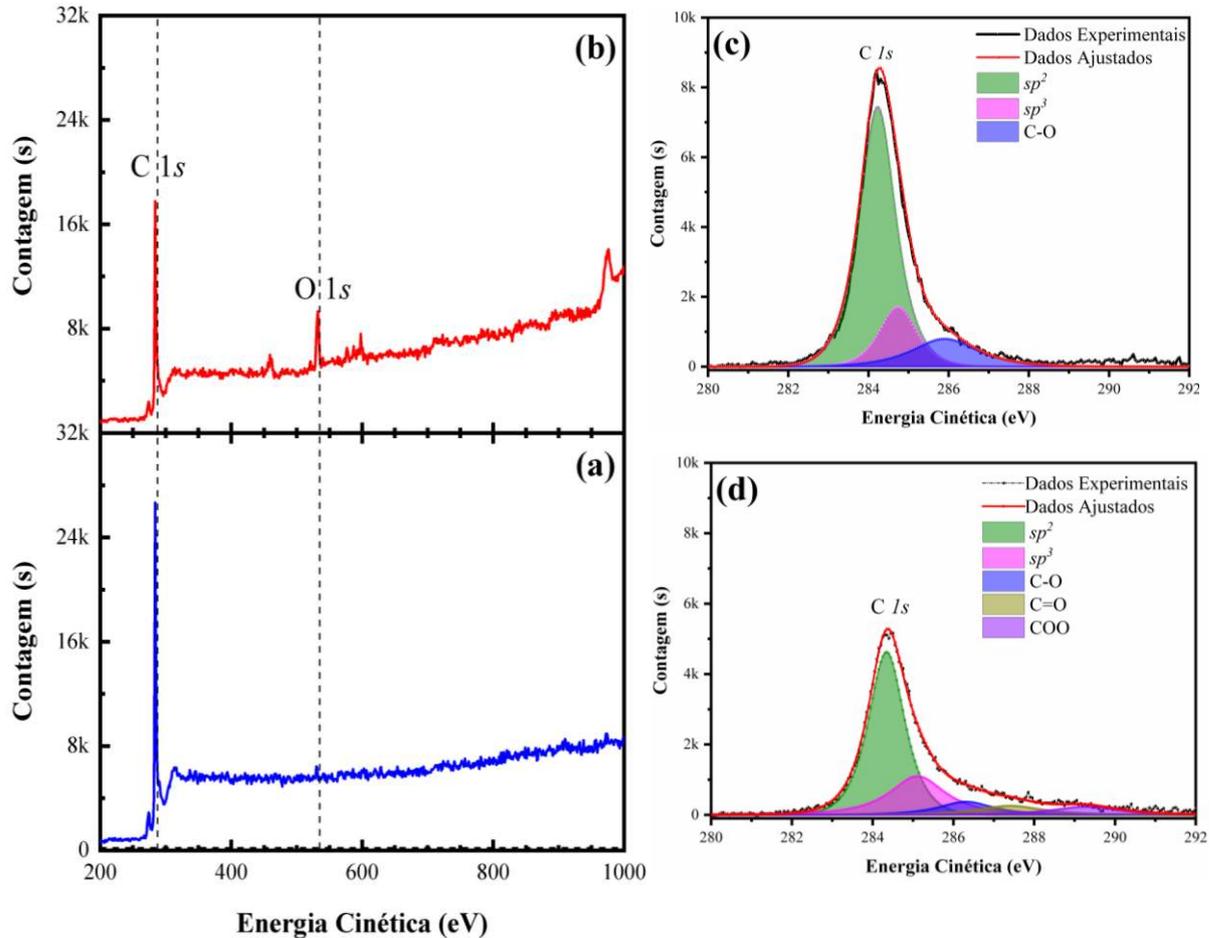
Figura 15 - Espectros Raman dos eletrodos ROMWCNT antes (a) e após a funcionalização com plasma oxigênio (b)



Fonte: Do autor.

Os eletrodos ROMWCNT também foram caracterizados por XPS para analisar a modificação da sua superfície após a funcionalização com plasma oxigênio. A Figura 16 apresenta os espectros de XPS antes e após o tratamento com plasma, e a Tabela 1 mostra a porcentagem de carbono e oxigênio antes e após o tratamento.

Figura 16 - Espectros de XPS dos eletrodos ROMWCNT antes (a) e após a funcionalização com plasma oxigênio (b) e Análise do pico de C1s antes (c) e após a funcionalização com plasma oxigênio (d)



Fonte: Do Autor.

Tabela 1 - Porcentagem de carbono e oxigênio antes e após a funcionalização com plasma oxigênio

Elementos	Antes do Tratamento	Após o Tratamento
Carbono	97,3%	85,8%
Oxigênio	2,7%	14,2 %
O/C	0,027	0,165

Fonte: Do Autor.

Comparando os eletrodos antes, Figura 16 (a), e após o tratamento, Figura 16 (b), observa-se que a intensidade do pico do O1s em 533 eV aumenta, enquanto C1s em 284,3 eV diminui. O eletrodo ROMWCNT após o tratamento com plasma de oxigênio apresentou uma razão O/C maior (0,165) quando comparado ao eletrodo ROMWCNT antes do tratamento (0,027), conforme mostrado na Tabela 1. Isto indica um aumento do oxigênio na superfície do eletrodo ROMWCNT após funcionalização com plasma oxigênio (HAM et al., 2014; LEE et al., 2013; LOBO et al., 2011).

Assim, o espectro de XPS do C1s foi deconvoluído para elucidar as ligações do carbono presentes nos eletrodos ROMWCNT, antes e após o tratamento, conforme mostrado na Figura 16 (c) e (d), respectivamente. O espectro do pico central do C1s pode ser decomposto em outros componentes. A Figura 16 (c) mostra dois picos em  $284,2 \pm 0,5$  eV e  $284,7 \pm 0,5$  eV, que indicam a presença das ligações entre carbonos,  $sp^2$  e  $sp^3$ , conforme observado pela espectroscopia Raman e discutido anteriormente. O pico em  $285,9 \pm 0,5$  eV indica a presença do átomo de carbono ligado a um átomo de oxigênio, designada como C-O. Após o tratamento com plasma, Figura 16 (d), observa-se dois picos em  $287,4 \pm 0,5$  eV e  $289,4 \pm 0,5$  eV, que indicam que os átomos de carbono estão ligados a um ou mais átomos de oxigênio, que podem ser designados como C=O e COO, respectivamente. Esses resultados comprovam que a funcionalização com plasma oxigênio foi eficaz na modificação da estrutura e composição da superfície do eletrodo ROMWCNT (HAM et al., 2014; LEE et al., 2013; LOBO et al., 2011).

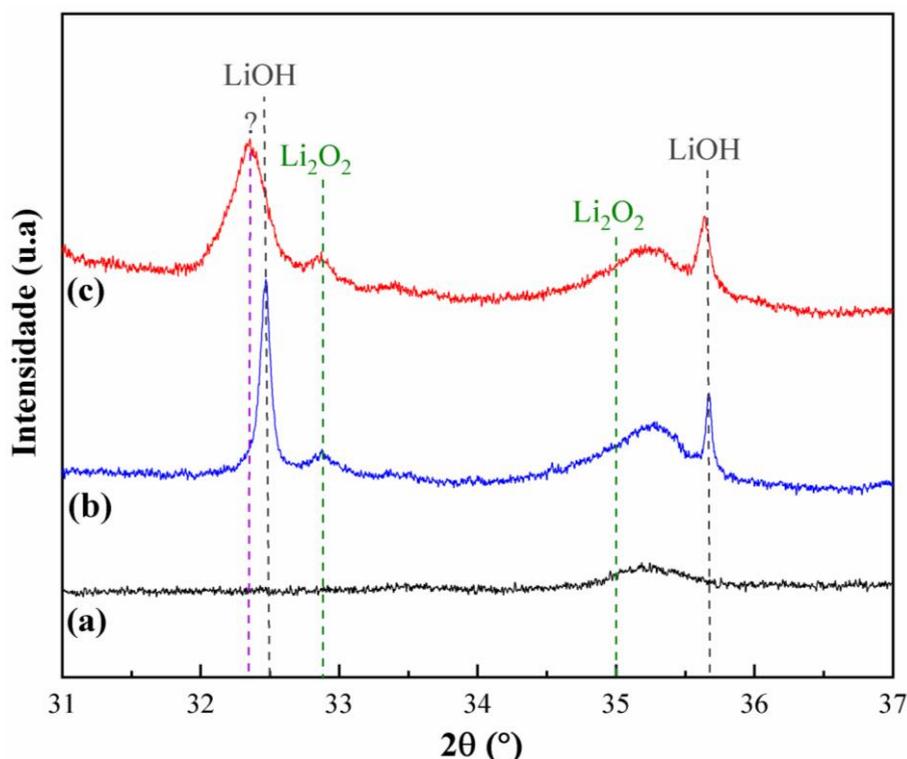
As imagens de MEV e os espectros Raman e XPS apontam que a funcionalização com plasma oxigênio foi eficiente na modificação das características morfológicas, superficiais e estruturais dos nanotubos de carbono, conforme relatado por Lobo et al. (2011) e Carvalho et al. (2019). As caracterizações discutidas até aqui, MEV, Raman e XPS, comprovam que o tratamento com plasma criou defeitos na superfície dos nanotubos, o que é um indicativo que os eletrodos após a funcionalização apresentaram uma área mais ativa para a formação dos produtos de descarga, uma vez que os mesmos preferem nuclear e crescer ao redor dos locais defeituosos no cátodo, conforme relado por Ma et al. (2015). Além disso, as análises por XPS evidenciam que o tratamento com plasma oxigênio modifica a composição da superfície dos nanotubos pela adesão de grupos de oxigênio, formando novas ligações entre o carbono e o oxigênio, e assim como relatado por Lobo et al. (2011), pode-se inferir uma melhora na molhabilidade dos nanotubos após o tratamento com plasma por 2 minutos.

### 5.3 Análise da Influência das Condições Operacionais por Caracterização Química e Morfológica

A influência das condições operacionais, sistemas aberto e fechado, na formação dos produtos de descarga para baterias de Li-O<sub>2</sub> foi avaliada analisando os eletrodos ROMWCNT após uma descarga longa, pelas técnicas analíticas DRX (Figura 17), espectroscopia Raman (Figura 18) e MEV (Figura 19).

A Figura 17 apresenta os difratogramas dos eletrodos ROMWCNT antes e após os testes eletroquímicos para os sistemas aberto e fechado.

Figura 17 - Difratogramas comparando o eletrodo ROMWCNT antes dos testes eletroquímicos (a) com o eletrodo ROMWCNT, após descarga longa para o sistema aberto (b) e para o sistema fechado (c)



Fonte: Do Autor.

A formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é observada em ambos os sistemas, conforme mostrado pelos difratogramas, Figura 17 (b) e (c), quando comparado ao eletrodo ROMWCNT, antes dos testes eletroquímicos, Figura 17 (a). Os picos de difração localizados em  $2\theta = 32,8^\circ$  e  $35^\circ$  correspondem aos planos (100) e (101) da estrutura hexagonal do peróxido de lítio (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - JCPDS No. 09-0355). O pico de difração localizado em  $2\theta = 35,2^\circ$ , presente no eletrodo antes

dos testes eletroquímicos apresenta um aumento nos dois sistemas, devido à sobreposição do pico do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  localizado em  $2\theta = 35^\circ$ , confirmando a formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

Os picos de difração localizados em  $2\theta = 32,5^\circ$  e  $35,6^\circ$  para os sistemas aberto e fechado, Figura 17 (b) e (c), são atribuídos ao LiOH, de acordo com os planos (101) e (110) de estrutura tetragonal (LiOH - JCPDS No. 32-564). Além disso, também é verificada uma diminuição na cristalinidade do LiOH do sistema aberto, Figura 17 (b), para o sistema fechado, Figura 17 (c), devido ao alargamento do pico. Os picos localizados em  $2\theta = 33,4^\circ$  e  $35,2^\circ$  estão relacionados ao eletrodo ROMWCNT antes da descarga, Figura 17 (a), (b) e (c).

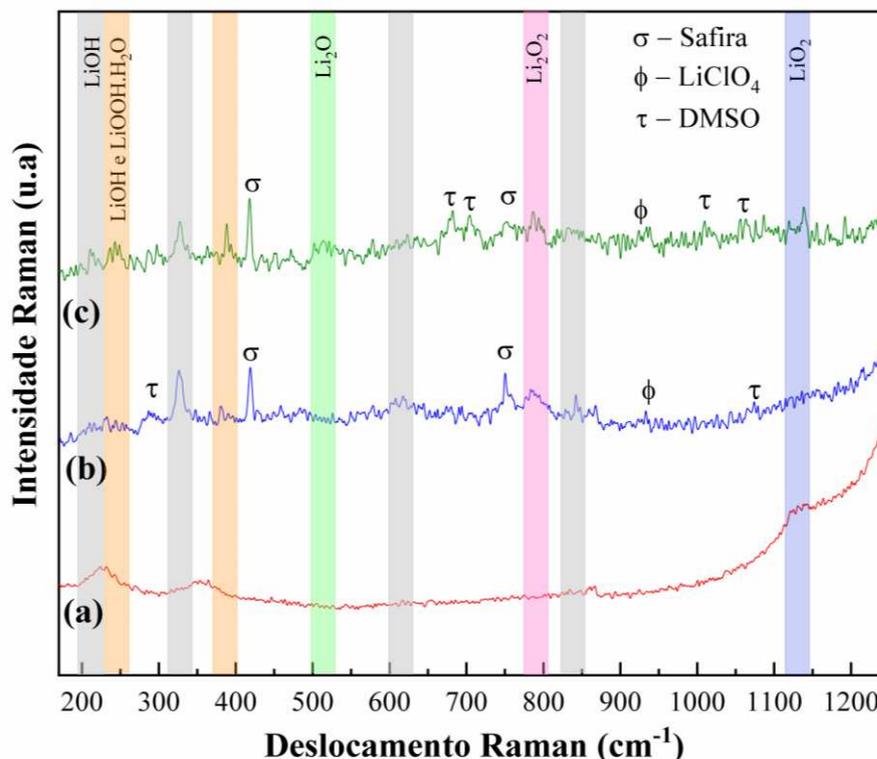
Para o sistema fechado, observa-se a existência de um pico alargado em aproximadamente  $2\theta = 32,3^\circ$ , Figura 17 (c), que não pôde ser identificado pelo banco de dados de DRX disponíveis e nem é evidente no sistema aberto. Esse pico de difração está localizado próximo ao pico de difração do LiOH,  $2\theta = 32,5^\circ$ , é possível observar uma sobreposição dos dois picos nessa região, Figura 17 (c), o que sugere a presença de algum produto de descarga com características semelhantes ao LiOH.

Nesse contexto, o hidropéroxido de lítio ( $\text{LiOOH}$ ) foi relatado por Zhu et al. (2017) como um produto de descarga em baterias de Li- $\text{O}_2$  apróticas, que pode se formar juntamente com o LiOH. Além disso, o LiOH e o LiOOH podem se apresentar na forma hidratada, como o hidróxido de lítio hidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) ou hidropéroxido de lítio hidratado ( $\text{LiOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). O pico de difração mais intenso do  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  está localizado próximo a essa região, conforme relatado por Li et al. (2018), que atribuíram ao  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  os picos de difração em torno de  $2\theta = 30^\circ, 32,19^\circ, 33,64^\circ, 34,84^\circ, 37,07^\circ, 38,83^\circ$ , com o pico mais intenso em  $2\theta = 32,19^\circ$ . Graber et al. (2008) relataram o pico de difração mais intenso do  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  em torno  $2\theta = 32^\circ$  e Zhu et al. (2017) em  $2\theta = 33^\circ$ . Zhu et al. (2017) também relataram a presença de LiOOH ou  $\text{LiOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  em pequenos ângulos.

Dessa forma, o  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , LiOOH ou  $\text{LiOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  podem estar associados ao pico de difração localizado em  $2\theta = 32,3^\circ$ , entretanto, não se pode afirmar qual desses produtos realmente se refere ao pico de difração mencionado, com base apenas nos resultados de DRX para o sistema fechado.

Assim, os produtos de descarga formados também foram avaliados usando a espectroscopia Raman, a fim de analisar possíveis produtos não cristalinos e complementar as análises de DRX. Os espectros Raman dos eletrodos ROMWCNT antes e após os testes eletroquímicos para os sistemas aberto e fechado, são mostrados na Figura 18.

Figura 18 - Espectros Raman comparando o eletrodo ROMWCNT antes dos testes eletroquímicos (a) com o eletrodo ROMWCNT, após descarga longa para o sistema aberto (b) e para o sistema fechado (c)



Fonte: Do Autor.

A presença dos produtos, LiOH e Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi confirmada pelos espectros Raman para os sistemas aberto e fechado, Figura 18 (b) e (c), quando comparados ao eletrodo ROMWCNT antes dos testes eletroquímicos, Figura 18 (a). O LiOH apresenta bandas em 211 cm<sup>-1</sup>, 242 cm<sup>-1</sup>, 328 cm<sup>-1</sup>, 387 cm<sup>-1</sup> e 620 cm<sup>-1</sup> para o sistema fechado, Figura 18 (c), e bandas em 328 cm<sup>-1</sup>, 620 cm<sup>-1</sup> e 843 cm<sup>-1</sup> para o sistema aberto, Figura 18 (b). O Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta banda em 790 cm<sup>-1</sup> para ambos os sistemas. As bandas Raman atribuídas são consistentes com trabalhos anteriores (GITTLESON et al., 2015; GITTLESON; RYU; TAYLOR, 2014; ZHU et al., 2017).

O produto de descarga, LiOOH.H<sub>2</sub>O, pôde ser observado no espectro Raman para o sistema fechado, com bandas em 242 cm<sup>-1</sup> e 387 cm<sup>-1</sup>, Figura 18 (c) (ZHU et al., 2017). O que apoia a discussão anterior a respeito dos resultados obtidos por DRX. O LiOH também é evidenciado nesses comprimentos de onda, o que indica que ocorre uma sobreposição das bandas desses produtos. A presença do LiOOH.H<sub>2</sub>O evidencia que este é o produto com pico de difração localizado em  $2\theta = 32,3^\circ$  apresentado pelo difratograma, Figura 17 (c).

O espectro Raman também mostra a presença do DMSO em 290 cm<sup>-1</sup> e 1072 cm<sup>-1</sup>, LiClO<sub>4</sub> em 934 cm<sup>-1</sup> e safira em 417 cm<sup>-1</sup> e 751 cm<sup>-1</sup> para o sistema aberto, Figura 18 (b). Para

o sistema fechado, Figura 18 (c), as bandas do  $\text{LiClO}_4$  e safira ocorrem nos mesmos comprimentos de onda relatados para o sistema aberto. O DMSO apresenta bandas em  $680\text{ cm}^{-1}$ ,  $703\text{ cm}^{-1}$ ,  $1008\text{ cm}^{-1}$  e  $1072\text{ cm}^{-1}$ . A presença das bandas referentes a safira se deve ao uso de uma janela de safira nas análises por espectroscopia Raman, e a presença de bandas referentes ao DMSO e  $\text{LiClO}_4$  se deve à composição do sistema eletrolítico (GITTLESON et al., 2015; GITTLESON; RYU; TAYLOR, 2014; KADLEÍKOVÁ; BREZA; VESEL, 2001; PENG et al., 2011; SHEN; PEMBERTON, 1999; WANG et al., 1997).

Além disso, tem-se a evidência da presença do  $\text{Li}_2\text{O}$  em  $517\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{LiO}_2$  em  $1140\text{ cm}^{-1}$ , Figura 18 (c) (GITTLESON et al., 2015; GITTLESON; RYU; TAYLOR, 2014; PENG et al., 2011; YANG et al., 2013; ZHAI et al., 2013). Os produtos de descarga,  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{LiO}_2$ , foram observados apenas para o sistema fechado e somente pela espectroscopia Raman. Possivelmente essas espécies não eram cristalinas para serem detectadas por DRX ou estavam presentes em uma concentração abaixo do limite de detecção da técnica e/ou da visualização, já que a qualidade dos difratogramas foram afetadas por diversos fatores, como espalhamento difuso do carbono, eletrólito e outros. Dessa forma, os resultados sugerem que a presença e ausência de fluxo de oxigênio interfere na formação dos produtos de descarga, evidenciando diferentes mecanismos de reação para os sistemas aberto e fechado.

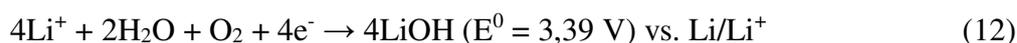
Para baterias de  $\text{Li-O}_2$  apróticas, a formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e do  $\text{Li}_2\text{O}$  pode ser relatada pelas Equações 1 e 2, já mencionadas. Os mecanismos propostos de redução do oxigênio no cátodo para formar o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  podem ser descritos pelas Equações 3, 4 e 5, através da formação do intermediário  $\text{LiO}_2$ , que leva a formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , ou pelas Equações 6, 7 e 8, formando inicialmente o  $\text{O}_2^-$ , que reage com os íons de lítio para formar o  $\text{LiO}_2$ , e posteriormente, o  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

A presença do  $\text{LiOH}$  em baterias de  $\text{Li-O}_2$  apróticas foi observada em trabalhos realizados com baterias em atmosfera úmida, como relatado por Wu et al. (2016), com umidade relativa (UR) de 51%, ou em sistemas conduzidos em  $\text{O}_2$  puro com UR de 15% e ar ambiente com UR de 50% (GUO et al., 2014). A presença do  $\text{LiOH}$  também foi relatada por Zhu et al. (2017), quando 9,1% em volume de água foram adicionados no eletrólito, e por Kwabi et al. (2016) em eletrólito com 5000 ppm de água.

Nos testes eletroquímicos empregados neste estudo foi utilizado oxigênio puro e eletrólito anidro. No entanto, os eletrodos ROMWCNT não foram secos, em estufa, para remover a água adsorvida em suas superfícies antes da montagem da célula. A sensibilidade das baterias de  $\text{Li-O}_2$  apróticas a pequenas quantidades de água, que possam estar presentes na superfície do eletrodo de ar, não é comumente relatado na literatura. Assim, este estudo revela o quão sensível são as reações durante o processo de descarga na presença dessas pequenas

quantidades de água. Como consequência, o LiOH foi observado para os sistemas aberto e fechado por DRX e pela espectroscopia Raman.

A formação do LiOH, em baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas, segundo Meini et al. (2013), pode estar associada à reação de lítio com água e oxigênio, como mostrado pela Equação 12. A água também pode reagir com Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar LiOH, de acordo com a Equação 13 (GUO et al., 2014; MEINI et al., 2013; SCHWENKE et al., 2015).



O LiOOH é detectado como um dos produtos de descarga para baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas na presença de água, juntamente com LiOH. Em excesso de água, espera-se que esses produtos estejam na forma hidratada, LiOH.H<sub>2</sub>O e LiOOH.H<sub>2</sub>O (ZHU et al., 2017). Zhu et al. (2017) propuseram a Equação 14 para explicar o processo de descarga na presença de água.



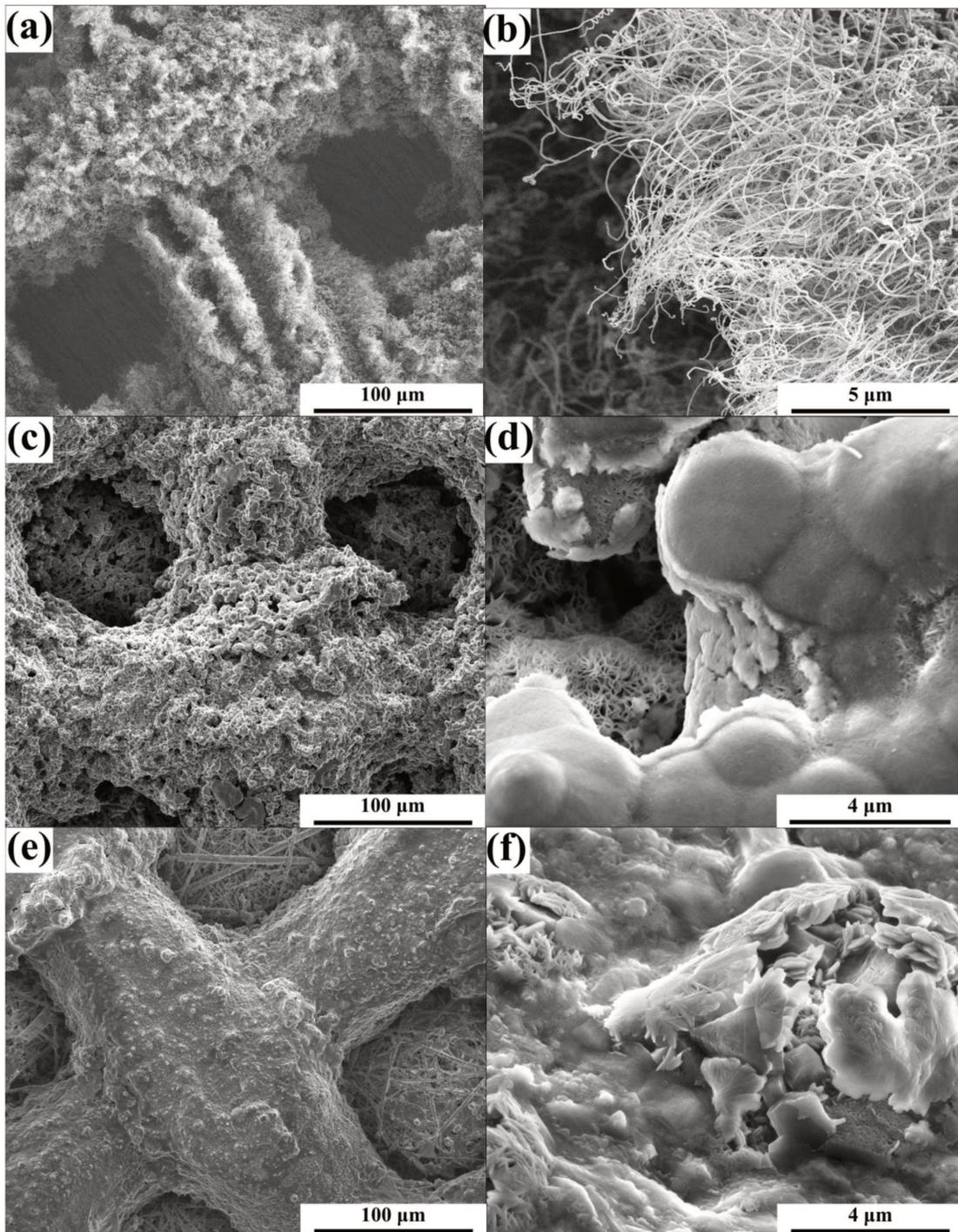
Com base nos mecanismos de reação propostos para a descarga, é possível inferir para o sistema aberto a ocorrência dos mecanismos descritos pelas Equações 3, 4 e 5 e/ou pelas Equações 6, 7 e 8 para a formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esses mecanismos podem estar ocorrendo separadamente ou simultaneamente, não sendo possível determinar qual ocorre em detrimento ao outro. Além disso, a formação do LiOH pode ser descrita pelas Equações 12 e/ou 13.

Para o sistema fechado, as mesmas reações, Equações 3, 4 e 5 e/ou Equações 6, 7 e 8, são sugeridos para a formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para a formação do LiOOH.H<sub>2</sub>O é proposto o mecanismo presente na Equação 14, para o LiOH as Equações 12 e/ou 13 e a formação do Li<sub>2</sub>O pode ser explicada pela Equação 2. Além disso, através da espectroscopia Raman, pode-se deduzir para o sistema fechado, como foi detectada a presença de LiO<sub>2</sub>, que as Equações 4, 6 e 7, podem ocorrer simultaneamente e que o LiO<sub>2</sub> é um intermediário para a formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A presença do LiO<sub>2</sub> no sistema fechado pode estar relacionada à ausência de fluxo de oxigênio que favoreceu a permanência de espécies remanescentes de LiO<sub>2</sub> e, portanto, foi detectado pela espectroscopia Raman. Para o sistema aberto, devido à presença do fluxo de oxigênio, a interação entre o LiO<sub>2</sub> e os íons de lítio pode ter sido aumentada, o que propiciou uma maior formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, conseqüentemente, um maior consumo do intermediário. Portanto, não foi possível observá-lo para esse sistema.

Uma outra forma de analisar a influência dos sistemas aberto e fechado é através da morfologia dos eletrodos após a descarga. A Figura 19 apresenta imagens de MEV em diferentes ampliações para os eletrodos ROMWCNT antes e após os testes eletroquímicos.

Figura 19 - Imagens de MEV em diferentes ampliações dos eletrodos ROMWCNT antes dos testes eletroquímicos (a, b) e após descarga longa para o sistema aberto (c, d) e para o sistema fechado (e, f)



Fonte: Do Autor.

Comparando o eletrodo do sistema aberto, Figura 19 (c) e (d), com eletrodo antes dos testes eletroquímicos, Figura 19 (a) e (b), pode-se notar que a superfície do ROMWCNT ficou recoberta com produtos de descarga, como o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e o  $\text{LiOH}$ , previamente identificados por DRX e Raman. Analisando a Figura 19 (d) é possível observar uma morfologia específica, tipo bola porosa, que é um tipo de morfologia atribuída ao  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , conforme relatado por Liu et al. (2013) e Zakharchenko et al. (2013).

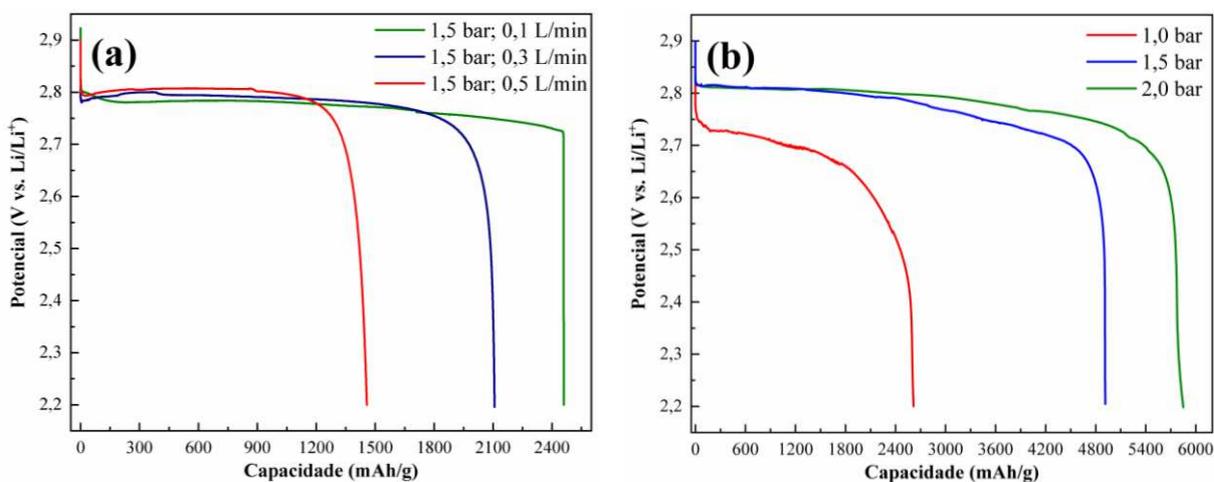
A morfologia do eletrodo de ar nas baterias de  $\text{Li-O}_2$  apróticas está relacionada com a formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , e possui várias morfologias possíveis, como já mencionado anteriormente. (BHATT et al., 2014; LIU et al., 2013; MA et al., 2015; ZAKHARCHENKO et al., 2013). Entretanto, a presença do  $\text{LiOH}$ , identificado neste estudo, demonstra que o mesmo pode influenciar a morfologia desse eletrodo.

Com relação ao sistema fechado, Figura 19 (e) e (f), comparando-se com o eletrodo antes da descarga, Figura 19 (a) e (b), pode-se notar que a superfície do ROMWCNT também ficou recoberta por produtos de descarga, uma mistura de todos os produtos identificados para esse sistema. No entanto, ao contrário do sistema aberto, não foi possível determinar um tipo específico de morfologia. A morfologia presente no sistema fechado se apresenta em forma de placas, a qual não foi reportada na literatura, e recobre toda a superfície dos nanotubos de carbono. Além disso, de acordo com a DRX para esse sistema, Figura 17 (c), os produtos de descarga são uma mistura de produtos cristalinos e amorfos, devido ao alargamento dos picos. Os espectros Raman, Figura 18 (c), revelaram a presença de outros produtos de descarga ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}_2$  e  $\text{LiOOH.H}_2\text{O}$ ), além do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , que podem modificar a morfologia do eletrodo e, assim, explica o motivo pelo qual não possui uma morfologia específica, como relatado anteriormente na literatura (BHATT et al., 2014; MA et al., 2015).

## **5.4 Desempenho Eletroquímico das Baterias de $\text{Li-O}_2$**

O desempenho eletroquímico das baterias de  $\text{Li-O}_2$  foi avaliado por uma descarga longa com uma densidade de corrente de  $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  com o intuito de avaliar a influência da vazão de oxigênio em uma pressão de 1,5 bar, sistema aberto, e a influência da pressão de oxigênio em um sistema fechado. A Figura 20 apresenta os perfis de descarga para os sistemas aberto e fechado.

Figura 20 - Perfis de descarga para o sistema aberto (a) e para o sistema fechado (b)



Fonte: Do Autor.

Ao analisar os perfis de descarga para o sistema aberto, Figura 20 (a), é possível observar que a utilização de vazões de oxigênio diferentes em uma mesma pressão interfere no desempenho das baterias. As capacidades de descarga obtidas para as vazões de 0,1 L/min; 0,3 L/min e 0,5 L/min foram de 2460 mAh/g, 2107 mAh/g e 1459 mAh/g, respectivamente. Esses resultados demonstram que a diminuição da vazão de oxigênio de 0,5 para 0,3 L/min aumentou a capacidade da célula de 1459 para 2107 mAh/g, e diminuindo de 0,3 para 0,1 L/min, a capacidade da célula também aumentou de 2107 para 2460 mAh/g.

O aumento da capacidade das baterias com a diminuição da vazão de oxigênio é um comportamento esperado, uma vez que uma maior vazão de oxigênio para uma pressão específica leva um maior arraste do eletrólito. Com a diminuição na quantidade de eletrólito, o transporte de íons de lítio é prejudicado, resultando em uma menor disponibilidade desses íons para que as reações de descarga ocorram. Além disso, as reações eletroquímicas não podem ocorrer no eletrodo de ar seco devido à ausência das interfaces onde coexistem o eletrólito, o oxigênio e o eletrodo poroso. Como consequência, a capacidade da bateria é reduzida, como foi observado neste estudo, e também como reportado por Mohazabrad, Wang e Li (2017).

Para o sistema fechado, pela análise da Figura 20 (b), observa-se que o aumento da pressão de oxigênio melhorou o desempenho das baterias, principalmente ao aumentar a pressão de 1,0 bar para 2,0 bar. O aumento da pressão de oxigênio de 1,0 bar para 1,5 bar aumentou a capacidade de 2617 para 4917 mAh/g, respectivamente, e quando a pressão aumentou de 1,5 bar para 2,0 bar, a capacidade aumentou de 4917 para 5851 mAh/g, respectivamente.

O aumento da pressão de oxigênio aumenta a capacidade das baterias de Li-O<sub>2</sub>, devido ao aumento da difusão do oxigênio no sistema, que é suficiente para garantir o transporte de massa do oxigênio no eletrólito e a quantidade de oxigênio disponível nos poros do eletrodo para as reações eletroquímicas (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017; TAN et al., 2017). Além disso, os resultados obtidos seguem a mesma tendência que os trabalhos de Nemanick e Hickey (2014) e Yang e Xia (2010), onde o aumento da pressão de oxigênio melhorou a capacidade das células de Li-O<sub>2</sub>, devido ao aumento da difusão do oxigênio no sistema.

Comparando o sistema aberto com o sistema fechado, observa-se que as capacidades obtidas para o sistema fechado foram maiores, o que torna o uso do sistema fechado viável para testes em baterias de Li-O<sub>2</sub>. Além disso, o uso desse sistema é favorável, uma vez que evita problemas relacionados ao arraste e perda do eletrólito, e ao empregar um sistema sem fluxo de oxigênio tem-se um menor consumo de gás ao longo do funcionamento da célula.

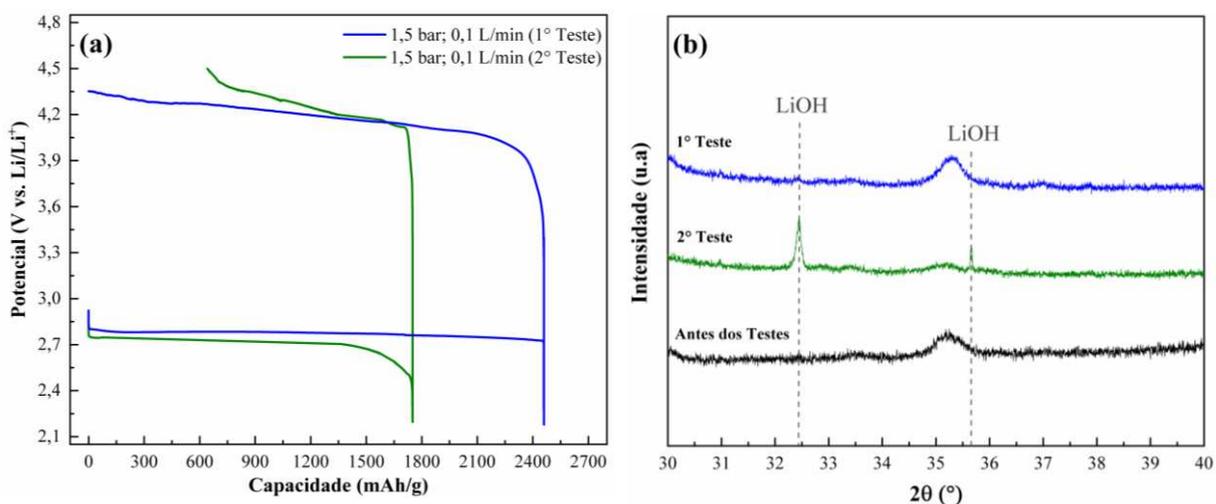
Além de analisar as capacidades obtidas para os sistemas aberto e fechado, também pode ser feita uma análise dos potenciais e sobrepotenciais de descarga para ambos os sistemas, através das curvas de descarga, em relação ao potencial padrão da reação de descarga, 2,96 V. Para o sistema fechado, Figura 20 (b), os platôs de descarga foram de 2,75 V; 2,81 V e 2,83 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, e os sobrepotenciais de descarga foram de 0,21 V; 0,15 V e 0,13 V para as pressões de 1,0 bar; 1,5 bar e 2,0 bar, respectivamente, indicando uma diminuição do sobrepotencial de descarga para pressões maiores. Yang e Xia (2010) observaram um aumento do platô de descarga de 2,60 para 2,72 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, quando as pressões de oxigênio aumentaram de 1 a 10 atm. Nemanick e Hickey (2014) também observaram que para as pressões de 1 atm, 5 atm e 25 atm os platôs de descarga foram de 2,68 V; 2,77 V e 2,80 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, respectivamente. Isto demonstra que o aumento da pressão de oxigênio aumenta o potencial de descarga, diminuindo, conseqüentemente, o sobrepotencial de descarga. O que pode ser explicado pelo aumento da difusão de oxigênio no sistema com o aumento da pressão.

Para o sistema aberto, Figura 20 (a), a variação do potencial de descarga foi pequena em comparação com o sistema fechado. Os platôs de descarga foram de 2,80 V; 2,79 V e 2,78 V vs. Li/Li<sup>+</sup> e os sobrepotenciais de descarga foram de 0,16 V; 0,17 V e 0,18 V para as vazões de 0,1 L/min; 0,3 L/min e 0,5 L/min, respectivamente, indicando uma diminuição do potencial de descarga com o aumento da vazão de oxigênio, e conseqüente aumento do sobrepotencial de descarga. Esse pequeno aumento do sobrepotencial de descarga com o aumento da vazão de oxigênio pode estar relacionado ao maior arraste do eletrólito com o aumento da vazão, o que diminui a quantidade de eletrólito no sistema, e prejudica a condutividade iônica.

## 5.5 Decomposição dos Produtos de Descarga nas Baterias de Li-O<sub>2</sub>

A Figura 21 apresenta os testes eletroquímicos de um ciclo de descarga e carga, realizados nas mesmas condições de operação, 1,5 bar e 0,1 L/min, designados como 1° e 2° testes. Além disso, através da análise de DRX *ex-situ*, antes e após a carga foi possível analisar a decomposição dos produtos formados nos eletrodos ROMWCNT. Os perfis de descarga/carga são apresentados na Figura 21 (a) e os difratogramas para o 1° e 2° testes são apresentados na Figura 21 (b).

Figura 21 - Perfis de descarga/carga (a) e Difratogramas dos eletrodos ROMWCNT antes e após a carga (b) para o 1° e 2° testes



Fonte: Do autor.

As capacidades de descarga obtida para o 1° teste foi de 2460 mAh/g e de carga foi de 3060 mAh/g. Para o 2° teste, as capacidades de descarga e carga foram de 1751 mAh/g e 1110 mAh/g, respectivamente. A diferença de capacidade obtida entre os testes pode ser explicada pela diferença de morfologia dos nanotubos de carbono sintetizada, 1° Teste (1C) e 2° Teste (2C), conforme já discutido no item 5.1.

Pelos difratogramas dos eletrodos ROMWCNT antes e após o processo de carga referentes ao 1° e 2° testes, Figura 21 (b), observa-se picos localizados em  $2\theta = 33,4^\circ$ ,  $35,2^\circ$  e  $36,8^\circ$ , que são relacionados ao eletrodo ROMWCNT antes da descarga/carga (linha preta). Os picos de difração localizados em  $2\theta = 32,5^\circ$  e  $35,6^\circ$  são atribuídos aos planos (101) e (110) da estrutura tetragonal do LiOH (JCPDS No. 32-564) para o eletrodo referente ao 2° teste

(linha verde). A presença do LiOH praticamente não é observada no 1º teste (linha azul), apenas o pico de difração localizado em  $2\theta = 32,5^\circ$  é pouco evidenciado.

A reversibilidade do LiOH foi relatada nos trabalhos de Wu et al. (2016) e Guo et al. (2014). Nesses estudos os autores observaram pela técnica de DRX *ex-situ*, que após o carregamento completo da célula o pico de difração correspondente ao LiOH desapareceu, indicando que o LiOH pode ser decomposto durante a carga nas baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas.

Como ambos os testes foram submetidos a carga, os produtos de descarga deveriam ser decompostos, como foi observado no 1º teste. Entretanto, a presença do LiOH no 2º teste foi detectada, o que pode ser explicado pelo menor tempo de carga desse sistema. O tempo de carga para o 2º teste foi de 29 horas, enquanto o 1º teste carregou por 48 horas. O tempo necessário para decomposição do LiOH não foi discutido nos trabalhos de Wu et al. (2016) e Guo et al. (2014). No entanto, os resultados obtidos neste estudo indicam que um maior tempo de carregamento das baterias ocasionou a decomposição do LiOH.

Os difratogramas mostraram apenas a presença do LiOH, o Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, produto principal em baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas, não foi observado. O que pode indicar que o Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ter sido decomposto com mais facilidade ou em um menor tempo de carga que o LiOH. A decomposição do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi relatada por Lim, Yilmaz e Byon (2012) após 31,5 horas de carga, e por Ryan et al. (2013) após aproximadamente 33 horas de carga. O que sugere que o tempo de 48 horas, 1º teste, pode ter sido suficiente para decompor o Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O tempo de carga de 29 horas, 2º teste, mesmo sendo um pouco menor que os tempos mencionados, também promoveu a decomposição do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que o mesmo não foi observado nos difratogramas. Nos estudos de Lim, Yilmaz e Byon (2012) e Ryan et al. (2013) os testes foram realizados em condições diferentes deste estudo, o que pode explicar a pequena diferença entre os tempos de carga para a decomposição do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Lim, Yilmaz e Byon (2012) utilizaram uma célula com Super P/Nafion, eletrólito à base de Éter/LiTFSI e uma densidade de corrente de 0,1 mAcm<sup>-2</sup>. Ryan et al. (2013) empregaram Super P/Kynar, como cátodo, TEGDME/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, como eletrólito, e 0,05 mA de corrente.

## 6. CONCLUSÃO

Nesta pesquisa foi apresentado a obtenção dos eletrodos ROMWCNT e analisada a eficiência desse eletrodo no desempenho das baterias de Li-O<sub>2</sub>, após a funcionalização da superfície com plasma de oxigênio. As análises por espectroscopia Raman dos eletrodos antes e após a funcionalização com plasma oxigênio comprovou a eficiência do tratamento na modificação da estrutura dos nanotubos de carbono, pelo aumento do número ligações sp<sup>3</sup> do carbono, relacionado à presença de defeitos. Através das análises por XPS foi possível observar que ocorre uma modificação na composição da superfície desses nanotubos pela adesão de grupos de oxigênio, formando novas ligações entre o carbono e o oxigênio. A influência dos sistemas aberto e fechado na formação dos produtos de descarga foi avaliada, após uma descarga longa, utilizando as técnicas de DRX e espectroscopia Raman. Nos dois sistemas, a formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do LiOH foi observada por DRX e Raman. No qual, o Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é produto principal esperado em baterias de Li-O<sub>2</sub> apróticas e a presença do LiOH está relacionada à presença de água no sistema, o que pode ser explicado pela presença de água na superfície do eletrodo de ar. Além disso, para o sistema fechado foi observado por DRX e confirmado pelo espectro Raman a presença do LiOOH.H<sub>2</sub>O, também relacionada à presença de água. A presença do Li<sub>2</sub>O e LiO<sub>2</sub> no sistema fechado foi verificada apenas por espectroscopia Raman, no qual o Li<sub>2</sub>O é um produto esperado em baterias apróticas e o LiO<sub>2</sub> é um intermediário na reação de formação do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, o mesmo foi detectado nesse sistema, possivelmente devido à ausência do fluxo de oxigênio. Pode-se inferir que a presença do fluxo de oxigênio, sistema aberto, melhora a interação entre os íons de lítio e o LiO<sub>2</sub> para formar Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e, portanto, não foi possível observá-lo nesse sistema. A diferença da morfologia dos eletrodos entre os sistemas aberto e fechado, após a descarga longa, foi analisada por MEV, onde o sistema aberto apresentou uma morfologia definida, tipo bola porosa, relacionada à presença do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e o sistema fechado não apresentou um tipo específico de morfologia, o que pode ser explicado pela mistura dos produtos de descarga observados. Assim, esses resultados demonstram que a presença e ausência do fluxo de oxigênio interfere na formação dos produtos de descarga, evidenciando diferentes mecanismos de reação para os sistemas aberto e fechado, e também na morfologia dos eletrodos. O desempenho eletroquímico das baterias para cada sistema estudado em diferentes condições de operação também foi avaliado. Para o sistema aberto, em uma pressão de oxigênio de 1,5 bar, quando a vazão de oxigênio aumentou, 0,1, 0,3, 0,5 L/min, a capacidade diminuiu, 2460, 2107, 1459 mAh/g, respectivamente, o que pode ser associado ao

aumento do arraste do eletrólito com o aumento da vazão de oxigênio, e assim, diminui a capacidade do sistema. Para o sistema fechado, o aumento da pressão de oxigênio, 1,0, 1,5, 2,0 bar, aumentou a capacidade das baterias, 2617, 4917, 5851 mAh/g, respectivamente. O aumento da pressão de oxigênio, aumenta a difusão do oxigênio no sistema, o que aumenta a capacidade. Além disso, a decomposição dos produtos de descarga foi analisada para os testes realizados nas mesmas condições de operação de 1,5 bar e 0,1 L/min, onde foi detectado, por DRX, a permanência somente do LiOH após 29 horas de carga, e o mesmo foi decomposto no teste que carregou por mais tempo, cerca de 50 horas de carga.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Analisar os parâmetros que realmente influenciam a síntese dos nanotubos de carbono, para que se possa obter a morfologia desejada, de acordo com a metodologia proposta, em todos os crescimentos a serem realizados.
2. Analisar a quantidade de água presente na superfície dos eletrodos ROMWCNT antes e após tratamentos nas suas superfícies. Além de quantificar a água residual presente no eletrólito.
3. Compreender os mecanismos de reação que ocorrem na descarga, para um melhor entendimento de como a presença e ausência de fluxo de oxigênio interfere na formação dos produtos e na cinética.
4. Comparar os produtos de descarga formados, após descarga longa, para sistemas antes e após a secagem dos eletrodos por MEV, DRX e espectroscopia Raman.
5. Analisar se os produtos relacionados a presença de água, LiOH e LiOOH.H<sub>2</sub>O, podem ser benéficos ou não para o desempenho das baterias.
6. Realizar testes eletroquímicos com valores mais baixos de vazão de oxigênio, de modo a evitar o arraste do eletrólito e, conseqüentemente, aumentar a capacidade das baterias.
7. Analisar os processos que ocorrem durante a descarga e carga das baterias de Li-O<sub>2</sub> por caracterização *in-situ* e operando para analisar a formação dos produtos de descarga e a decomposição dos mesmos, além do tempo necessário para a formação e decomposição de cada um desses produtos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, B. D.; RADTKE, C.; BLACK, R.; TRUDEAU, M.L.; ZAGHIB, K.; NAZAR, L. F. Current Density Dependence of Peroxide Formation in The Li-O<sub>2</sub> Battery and its Effect on Charge. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 1772 – 1778, 2013.

ALFORD, T. L.; FELDMAN, L.C.; MAYER, J. W. **Fundamentals of Nanoscale Film Analysis**. Springer Science & Business Media, 2007.

ATKINS, P.W.; JONES, L. **Physical-Chemistry**. 8.ed. PNew York: W. H. Freeman and Company, 2006.

AURBACH, D.; MCCLOSKEY, B. D.; NAZAR, L.F.; BRUCE, P. G. Advances in Understanding Mechanisms Underpinning Lithium-Air Batteries. **Nature Energy**, v.1, p. 1-11, 2016.

BALASH, M.; KRAYTSBERG, A.; EIN-ELI, Y. A critical review on lithium – air battery electrolytes. **Physical Chemistry Chemical physics**, v. 16, p. 2801 – 2822, 2014.

BARAN, R.; LOUREIRO, L. F. Veículos Elétricos: História e Perspectivas no Brasil. **Automotivo BNDES Setorial**, v. 33, p. 207-220, 2010.

BHATT, M. D.; GEANEY, H.; NOLAND, M.; O'DWYER, C. Key scientific challenges in current rechargeable non – aqueous Li – O<sub>2</sub> batteries: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 12093 – 12130, 2014.

BP GROUP, BP Statistical Review of World Energy, 68<sup>th</sup> edição, 2019.

CANÇADO, L.G.; JORIO, A.; FERREIRA, E.H.M.; STAVALE, F.; ACHETE, C.A.; CAPAZ, R.B.; MOUTINHO, M.V.O; LOMBARDO, A.; KULMALA, T.S.; FERRARI, A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v.11, p. 3190–3196, 2011.

CAPSONI, D.; BINI, M.; FERRARI, S.; QUARTARONE, E.; MUSTARELLI, P. Recent advances in the development of Li-air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 220, p. 253-263, 2012.

CARVALHO, V.S.; MIRANDA, A.N.; NUNES, W.G.; COSTA, L.H.; PASCON, A.M.; RODELLA, C.B.; ZANIN, H.; DOUBEK, G. Radially ordered carbon nanotubes performance for Li-O<sub>2</sub> batteries: Pre-treatment influence on capacity and discharge products. **Catalysis Today**, p.0-1, 2019.

CHAWLA, N. Recent advances in air-battery chemistries. **Materials Today Chemistry**, v.12, p. 324-331, 2019.

CHAWLA, N.; CHAMAANI, A.; SAFA, M.; EL-ZAHAB, B. Palladium-Filled Carbon Nanotubes Cathode for Improved Electrolyte Stability and Cyclability Performance of Li-O<sub>2</sub> Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v.164, p. A6303-A6307, 2017.

CHEN, Y.; LI, F.; TANG, D. M.; JIAN, Z.; LIU, C.; GOLBERG, D.; YAMADA, A.; ZHOU, H. Multi-walled carbon nanotube papers as binder-free cathodes for large capacity and reversible non-aqueous Li-O<sub>2</sub> batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, p. 13076-13081, 2013.

CHEVROLET. **Bolt o futuro é realidade.** Disponível em: <<https://www.chevrolet.com.br/carros/bolt-ev>>. Acesso em: 18 de janeiro de 2020.

CREMASCO, L. F. **Desenvolvimento de Sistemas Catalíticos e Eletrodos para Baterias Lítio – Ar.** Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **Edição do Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise** - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.

DONG, Q.; YAO, X.; ZHAO, Y.; QI, M.; ZHANG, X.; SUN, H.; HE, Y.; WANG, D. Cathodically Stable Li-O<sub>2</sub> Battery Operations Using Water-in-Salt Electrolyte. **Chem.**, v. 4, p.1345–1358, 2018.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v.409, p. 47–99, 2005.

DUCH, J.; MAZUR, M.; GOLDA-CEPA, M.; PODOBIŃSKI, J.; PISKORZ, W.; KOTARBA, A. Insight into modification of electrodonor properties of multiwalled carbon nanotubes via oxygen plasma: Surface functionalization versus amorphization. **Carbon**, v.137, p. 425-432, 2018.

FAROOQUI, U.R.; AHMAD, A.L.; HAMID, N.A. Challenges and potential advantages of membranes in lithium air batteries: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.77, p. 1114–1129, 2017.

FREITAS, J. C. N. **Projeto e análise ao funcionamento de carros elétricos** - Dissertação (mestrado) - Universidade do Minho, 2012.

GIRISHKUMAR, G.; McCLOSKEY, B.; LUNTZ, A. C.; SWANSON, S.; WILCKE, W. Lithium – Air Battery: Promise and Challenges. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 1, p. 2193 - 2203, 2010.

GITTLESON, F.S.; RYU, W.H.; TAYLOR, A.D. Operando observation of the gold-electrolyte interface in Li-O<sub>2</sub> batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.6, p.19017–19025, 2014.

GITTLESON, F S.; YAO, K. P. C.; KWABI, D. G.; SAYED, S. Y.; RYU, W-H.; SHAO-HORN, Y.; A. D TAYLOR. Raman Spectroscopy in Lithium–Oxygen Battery Systems. **ChemElectroChem**, v. 2, p. 1446-1457, 2015.

GRABER, T.A.; MORALES, J.W.; ROBLES, P.A.; GALLEGUILLOS, H.R.; TABOADA, M.E. Behavior of LiOH·H<sub>2</sub>O crystals obtained by evaporation and by drowning out. **Cryst. Res. Technol.**, v.43, p.616–625, 2008.

GUO, Z.; DONG, X.; YUAN, S.; WANG, Y.; XIA, Y. Humidity effect on electrochemical performance of Li-O<sub>2</sub> batteries. **Journal of Power Sources**, v. 264, p.1–7, 2014.

HAM, S.W.; HONG, H.P.; KIM, J.H.; MIN, S.J.; MIN, N.K. Effect of oxygen plasma treatment on carbon nanotube-based sensors. **J. Nanosci. Nanotechnol**, v.14, p. 8476–8481, 2014.

HAYASHI, M.; MINOWA, H.; TAKAHASHI, M.; SHODAI, T. Surface Properties and Electrochemical Performance of Carbon Materials for Air Electrodes of Lithium-Air Batteries. **Electrochemistry**, v.78, p.325–328, 2010.

IMANISHI, N.; YAMAMOTO, O. Perspectives and challenges of rechargeable lithium-air batteries. **Materials Today Advances**, v. 4, p.1-12, 2019.

IMANISHI, N.; LUNTZ, A. C.; BRUCE, P. **The Lithium Air Battery: Fundamentals**. London, UK: Springer Science & Business Media, 2014.

JIANG, L.; CHENG, X-B.; PENG, H-J.; HUANG, J-Q.; ZHANG, Q. Carbon materials for traffic power battery. **eTransportation**, v. 2, p.1-21, 2019.

KADLEÍKOVÁ, M.; BREZA, J.; VESELÝ, M. Raman spectra of synthetic sapphire. *Microelectronics Journal*, v.32, p.955–958, 2001.

KIM, H.; KIM, T. Y.; ROEV, V.; LEE, H. C.; KWON, H. J.; LEE, H.; KWON, S.; IM, D. Enhanced Electrochemical Stability of Quasi-Solid-State Electrolyte Containing SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Li-O<sub>2</sub> Battery Applications. **ACS Applied Materials e Interfaces**, v. 8, p.1344–1350, 2016.

KWABI, D.G.; BATCHO, T.P.; FENG, S.; GIORDANO, L.; THOMPSON, C. V.; SHAO-HORN, Y. The effect of water on discharge product growth and chemistry in Li-O<sub>2</sub> batteries. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.18, p. 24944–24953, 2016.

LAOIRE, C. O.; MUKERJEE, S.; ABRAHAM, K. M. Elucidating the Mechanism of Oxygen

Reduction for Lithium-Air Battery Applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 20127–20134, 2009.

LAOIRE, C. O.; MUKERJEE, S.; ABRAHAM, K. M. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 19, p. 9178–9186, 2010.

LEE, J-H.; BLACK, R.; POPOV, G.; POMERANTSEVA, E.; NAN, F.; BOTTONB, G. A. NAZAR, L. F. The role of vacancies and defects in Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub> nanowire catalysts for lithium–oxygen batteries. **Energy e Environmental Science**, v. 5, p. 9558–9565, 2012.

LEE, M. J.; HONG, H. P.; KWON, K. H.; PARK, C. W.; MI, N. K. Fast-speed, high-sensitivity polyimide humidity sensors with superhydrophilic carbon nanotube network electrodes. **Sensors and Actuators B**, v.185, p. 97 – 104, 2013.

LEE, J-S.; KIM, S. T.; CAO, R.; CHOI, N-S.; LIU, M.; LEE, K. T.; CHO, J. Metal – Air Batteries with High Energy Density: Li – Air versus Zn – Air. **Advanced Energy Materials**, v. 1, p. 34-50, 2011.

LEE, S.; PENG, J.W.; LIU, C.H. Raman study of carbon nanotube purification using atmospheric pressure plasma. **Carbon** **46**, p.2124–2132, 2008.

LI, F.; CHEN, J. Mechanistic Evolution of Aprotic Lithium-Oxygen Batteries. **Advanced Science News**, p. 1–12, 2017.

LI, S.; HUANG, H.; YANG, X.; BAI, Y.; LI, J.; KOBAYASHI, N.; KUBOTA, M. Hydrophilic substance assisted low temperature LiOH·H<sub>2</sub>O based composite thermochemical materials for thermal energy storage. **Applied Thermal Engineering**, v.128, p.706–711, 2018.

LI, O. L.; ISHIZAKI, T. Development, Challenges, and Prospects of Carbon-Based Electrode for Lithium-Air Batteries. **Emerging Materials for Energy Conversion and Storage**, p. 115-152, 2018.

LI, Y.; WANG, J.; LI, X.; GENG, D.; BANIS, M. N.; LI, R.; SUN, X.; Nitrogen-doped graphene nanosheets as cathode materials with excellent electrocatalytic activity for high capacity lithium-oxygen batteries. **Electrochemistry Communications**, v.18, p.12–15, 2012.

LIM, H-D.; LEE, B.; BAE, Y.; PARK, H.; KO, Y.; KIM, H.; KIM, J.; KANG, K. Reaction Chemistry in Rechargeable Li–O<sub>2</sub> batteries. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 2873-2888, 2017.

LIM, H.; YILMAZ, E.; BYON, H. R. Real-Time XRD Studies of Li–O<sub>2</sub> Electrochemical Reaction in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, p. 3210–3215, 2012.

LIU, W. M.; GAO, T. T.; YANG, Y.; SUN, Q. FU, Z. W. A hierarchical three-dimensional NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire array/carbon cloth as an air electrode for nonaqueous Li-air batteries. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.15, p.15806–15810, 2013.

LOBO, A. O.; RAMOS, S. C.; ANTUNES, E. F.; MARCIANO, F. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. **Materials Letters**, v. 70, p. 89–93, 2012.

LU, J.; LI, L.; SUN, Y-K.; WU, F.; AMINE, K. Aprotic and Aqueous Li-O<sub>2</sub> Batteries. **Chemical Reviews (ACS Publications)**, v. 114, p. 5611-5640, 2014.

MA, Z.; YUAN, X.; LI, L.; MA, Z.F.; WILKINSON, D. P.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium–air batteries. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, n. 8, p. 2144–2198, 2015.

MEINI, S.; TSIIOUVARAS, N.; SCHWENKE, K.U.; PIANA, M.; BEYER, H.; LANGE, L.; GASTEIGER, H.A. Rechargeability of Li-air cathodes pre-filled with discharge products using an ether-based electrolyte solution: Implications for cycle-life of Li-air cells. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.15, p.11478–11493, 2013.

MI, R.; LIU, H.; WANG, H.; WONG, K. W.; MEI, J.; CHEN, J.; LAU, W. M.; YAN, H. Effects of nitrogen-doped carbon nanotubes on the discharge performance of Li–air batteries. **Carbon**, v. 67, p.744 -752, 2014.

MITCHELL, R. R. GALLANT, B. M.; THOMPSON, C.V.; SHAO-HORN, Y. All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 2952–2958, 2011.

MOHAZABRAD, F.; WANG, F.; LI, X. Influence of the Oxygen Electrode Open Ratio and Electrolyte Evaporation on the Performance of Li–O<sub>2</sub> Batteries. **American Chemical Society**, v. 9, p. 15459–15469, 2017.

NEMANICK, E. J.; HICKEY, R. P. The effects of O<sub>2</sub> pressure on Li–O<sub>2</sub> secondary battery discharge capacity and rate capability. **Journal of Power Sources**, v. 252, p.248-251, 2014.

NISSAN. **Novo Nissan Leaf**. Disponível em:< <https://www.nissan.pt/veiculos/novos-veiculos/leaf.html> >. Acesso em: 18 de janeiro de 2020.

NUNES, W. G.; VICENTINI, R.; SILVA, L. M. D.; COSTA, L.H.; TADEU, T.; ZANINA, H. Surface and Electrochemical Properties of Radially Oriented Multiwalled Carbon Nanotubes Grown on Stainless Steel Mesh. **Journal of The Electrochemical Society**, v.165, n.16, p.3684-3696, 2018.

OLIVEIRA, L. C. C. B. **Avaliação de parâmetros para a criação de eletrodos de MnO<sub>2</sub> sobre espuma de Ni aplicados a baterias de Li-O<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2018.

PADBURY, R.; ZHANG, X. Lithium-oxygen batteries-Limiting factors that affect performance. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 10, p.4436-4444, 2011.

PENG, Z.; FREUNBERGER, S.A.; HARDWICK, L.J.; CHEN, Y.; GIORDANI, V.; BARDÉ, F.; NOVÁK, P.; GRAHAM, D.; TARASCON, J.M. BRUCE, P.G. Oxygen reactions in a non-aqueous Li<sup>+</sup> electrolyte. **Angewandte Chemie**, Ed. 50, p.6351-6355, 2011.

PETER, L. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Special Interpretation**. Elsevier Inc, 2011.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.34, n.4, p.4309-4317, 2012.

RYAN, K R.; TRAHEY, L.; OKASINSKI, J. S.; BURRELL, A.K.; INGRAM, B. J. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of lithium oxygen batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, p.1-5, 2013.

SCHWENKE, K.U.; METZGER, M.; RESTLE, T.; PIANA, M.; GASTEIGER, H.A. The influence of water and protons on Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> crystal growth in aprotic Li-O<sub>2</sub> cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v.162, p.A573–A584, 2015.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry – An Introduction**. 3ª edição, Taylor & Francis, 2005.

SONG, J.; GUO, L. Carbon Based Nanomaterials for Advanced Thermal and Electrochemical Energy Storage and Conversion. **Micro and Nano Technologies**. Cap 12: CARBON NANOMATERIALS FOR METAL-AIR BATTERIES. p.311-333, 2019.

SONG, M. K.; PARK, S.; ALAMGIR, F. M.; CHO, J.; LIU, M. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. **Materials Science and Engineering**, v.72, p.203-252, 2011.

SHEN, A.; PEMBERTON, J. E. Interfacial structure of dimethylsulfoxide at Ag electrodes from surface enhanced Raman scattering and differential capacitance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.479, p.21–31, 1999.

SHU, C.; WANG, J.; JIANPING, L.; LIU, H-K.; DOU, S-X. Understanding the Reaction Chemistry during Charging in Aprotic Lithium-Oxygen Batteries: Existing Problems and Solutions. **Advanced Materials**, v. 1804587, p. 1-43, 2019.

SUN, X.; WANG, J.; LI, Y. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium – air batteries. **Nano Energy**, v. 2, p. 443 – 467, 2013.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-Ray Diffraction: A Pratical Approach**. New York: Springer Science+Business Media, 1998.

TAN, P.; JIANG, H.R.; ZHU, X.B.; AN, L.; JUNG, C.Y.; WU, M.C.; SHI, L.; SHYY, W.; ZHAO, T.S. Advances and challenges in lithium-air batteries. **Applied Energy**, v. 204, p.780-806, 2017.

TESLA. **Tesla Model 3**. Disponível em:<[https://www.tesla.com/pt\\_PT/model3](https://www.tesla.com/pt_PT/model3)>. Acesso em: 18 de janeiro de 2020.

VEITH, G.M.; NANDA, J.; DELMA, L. H.; DUDNEY, N. J.; Influence of lithium salts on the discharge chemistry of Li-air cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v.3, p.1242–1247, 2012.

WANG, Y.; HE, P.; ZHOU, H. Li – Redox Flow Batteries Based on Hybrid Electrolytes: At the Cross Road between Li – ion and Redox Flow Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 2, p. 770 – 779, 2012.

WANG, Z.; HUANG, B.; WANG, S.; XUE, R.; HUANG, X.; CHEN, L. Vibrational spectroscopic study of the interaction between lithium perchlorate and dimethylsulfoxide, **Electrochimica Acta**, v. 42, No. 17, p. 2611-2617, 1997.

WANG, D.; MU, X.; HE, P.; ZHOU, H. Materials for advanced Li-O<sub>2</sub> batteries: Explorations, challenges and prospects. **Materials Today**, v.26, p.87-99, 2019.

WU, S.; TANG, J.; LI, F.; LIU, X.; YAMAUCHI, Y.; ISHIDA, M.; ZHOU, H. A Synergistic System for Lithium-Oxygen Batteries in Humid Atmosphere Integrating a Composite Cathode and a Hydrophobic Ionic Liquid-Based Electrolyte. **Advanced Functional Materials**, v.26, p.3291–3298, 2016.

XIAO, J.; WANG, D.; XU, W.; WANG, D.; WILLIFORD, R. E.; LIU, J.; ZHANG, J-G. Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 257, p. A 487 – A 492, 2010.

YANG, X-H.; XIA, Y-Y. The effect of oxygen pressures on the electrochemical profile of lithium/oxygen battery. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, v. 4, p. 109–114, 2010.

YANG, J.; ZHAI, D.; WANG, H.H.; LAU, K.C.; SCHLUETER, J.A.; DU, P.; MYERS, D.J.; SUN, Y.K.; CURTISS, L.A.; AMINE, K. Evidence for lithium superoxide-like species in the discharge product of a Li-O<sub>2</sub> battery. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.15, p.3764-3771, 2013.

ZAKHARCHENKO, T.K.; KOZMENKOVA, A.Y.; ITKIS, D.M.; GOODILIN, E.A. Lithium peroxide crystal clusters as a natural growth feature of discharge products in Li-O<sub>2</sub> cells. **Beilstein J. Nanotechnol.** v.4, p.758–762, 2013.

ZDROJEK, M.; GEBICKI, W.; JASTRZEBSKI, C.; MELIN, T.; HUCZKO, A. Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Solid State Phenomena**, v.99–100, p. 265–268, 2004

ZHAI, D.; WANG, H.H.; YANG, J.; LAU, K.C.; LI, K.; AMINE, K.; CURTISS, L.A. Disproportionation in Li-O<sub>2</sub> batteries based on a large surface area carbon cathode. **Journal of the American Chemical Society**, v.135, p.15364–15372, 2013.

ZHAI, X.; YANG W.; LI, M.; LV, G.; LIU, J.; ZHANG, X. Noncovalent hybrid of CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanocrystals and poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized carbon nanotubes as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Science Direct**, v.65, p. 277-286, 2013.

ZHANG, S. S.; FOSTER, D.; READ, J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O<sub>2</sub> battery. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p.1235-1240, 2010.

ZHANG, L. L.; WANG, Z.L.; XU, D.; ZHANG, X.B.; WANG, L. M. The development and challenges of rechargeable non-aqueous lithium–air batteries. **International Journal of Smart and Nano Materials**, v. 4, p. 27–46, 2013.

ZHANG, X-Q.; ZHAO, C-Z.; HUANG, J-Q.; ZHANG, Q. Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries. **Engineering**, v. 4, p.831–847, 2018.

ZHAO, R.; LIANG, Z.; ZOU, R.; XU, Q. Metal-Organic Frameworks for Batteries. **Joule**, v. 2, p. 2235–2259, 2018.

ZHU, Y.G.; LIU, Q.; RONG, Y.; CHEN, H.; YANG, J.; JIA, C.; YU, L.J.; KARTON, A.; REN, Y.; XU, X.; ADAMS, S.; WANG, Q. Proton enhanced dynamic battery chemistry for aprotic lithium-oxygen batteries. **Nature Communications**, v.8, p.4–11, 2017.