



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

LETICIA FRIGERIO CREMASCO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS E
ELETRODOS PARA BATERIAS DE LÍTIO-AR

CAMPINAS

2017

LETICIA FRIGERIO CREMASCO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS E
ELETRODOS PARA BATERIAS DE LÍTIO-AR

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

Supervisor/Orientador: Prof. Dr. Gustavo Doubek

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA LETICIA
FRIGERIO CREMASCO E ORIENTADA
PELO PROF. DR. GUSTAVO DOUBEK

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

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

C862d Cremasco, Leticia Frigerio, 1991-
Desenvolvimento de sistemas catalíticos e eletrodos para baterias lítio-ar /
Leticia Frigerio Cremasco. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

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

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

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of catalytic systems and electrodes for Lithium-air
batteries

Palavras-chave em inglês:

Batteries
Electrode
Electrolyte

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Doubek [Orientador]
Ambrósio Florêncio de Almeida Neto
Antonio Riul Júnior

Data de defesa: 22-02-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado apresentada em 22 de fevereiro de 2017 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.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Gustavo Doubek (Orientador)

Prof Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Prof. Dr. Antonio Riul Júnior

A Ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica da aluna.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me acompanhar a todo o tempo, me dando força e coragem para enfrentar cada desafio que surgiu pelo caminho. E a Nossa Senhora Desatadora de Nós, por cada graça concedida a mim durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Professor Gustavo Doubek pela paciência, disponibilidade e apoio. Pelos ensinamentos e orientação crítica e inteligente que não só compuseram a construção do pensamento revelado neste texto, mas também tornaram o desenvolvimento do trabalho mais leve e interessante.

Aos meus pais, Janir e Neide, por apoiarem incondicionalmente minhas escolhas. Pelas orações, torcida e vibração que me impulsionaram a cada passo do caminho. A certeza do amor, confiança e companhia de vocês me deu a força que me permitiu concluir esse trabalho. Vocês são o alicerce e inspiração da minha vida.

À minha irmã Emilia, irmã de sangue e de alma. Pelas palavras de incentivo que chegavam no momento perfeito, sempre que eu precisava. Por ser uma inspiração e modelo para que eu faça sempre o meu melhor. Esforçar-me a ser um exemplo para você é um exercício que me faz crescer e me torna uma pessoa um pouquinho melhor a cada dia. Obrigada por me proporcionar isso.

Ao Daniel, por ser o melhor companheiro para cada e todo momento. Pela paciência, compreensão, incentivo e torcida constantes ao longo desses dois anos. Obrigada pela colaboração direta para que esse trabalho fosse concluído. Seguir o caminho ao lado de um companheiro como você é um presente, e torna a vida mais leve, divertida e encantadora.

Ao Raul, pela amizade, parceria, força e incentivo. A vida tem nos levado a trilhar caminhos parecidos, lado a lado. Sou grata por isso e espero que o destino continue me presenteando com você no meu caminho.

À Sara, pela amizade e companheirismo durante toda a jornada da pós-graduação. Algumas pessoas aparecem na nossa vida como uma boa surpresa, você foi uma delas.

À Andressa, Carla, Lara, Luana e Márcia, que mesmo que nós estejamos seguindo caminhos diferentes e estando tão distantes, continuam tão perto de mim em pensamento e não se cansam de torcer e celebrar cada conquista e me apoiar e incentivar diante de cada obstáculo.

À Elisa, Karolina, Luana e Maria Thereza pela leveza do nosso convívio, que torna a rotina tão mais divertida.

Aos colegas do LabPEA por compartilharem seu ambiente de trabalho e seus conhecimentos que tanto me auxiliaram.

A toda a Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, professores e demais funcionários

Aos convidados das bancas examinadoras do exame de qualificação e defesa da dissertação, Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto, Prof. Dr. Antonio Riul Júnior e Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino, por aceitarem avaliar este trabalho, pelos conselhos, sugestões e interesse em contribuir para o desenvolvimento desse projeto e contribuírem para minha formação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcuta)

RESUMO

Motivados pela necessidade da diminuição de emissões de gases do efeito estufa, a substituição do sistema de combustão interna pelos elétricos ou híbridos na geração de energia em veículos automotores tem recebido bastante atenção recentemente. Nesse sentido, as baterias de íons de lítio têm se mostrado a melhor alternativa, entretanto as tecnologias atuais ainda conferem uma autonomia limitada a esses veículos. No campo das pesquisas, as baterias lítio-ar vêm atraindo esforços por apresentar uma densidade energética específica cerca de três vezes maior do que as atuais baterias lítio-íon chegando a ser comparável até à densidade energética dos combustíveis fósseis. Simplificadamente, células de lítio-ar são dispositivos que armazenam energia elétrica por meio da reação de formação e decomposição de óxidos provenientes da reação entre o lítio e o oxigênio. Na descarga, o lítio metálico (ânodo) é oxidado formando íons Li^+ que por sua vez são conduzidos através do eletrólito até o cátodo onde a reação com o oxigênio ocorre. Durante a carga há liberação de oxigênio, revertendo o processo. Ainda são muitos os desafios a serem enfrentados para que a tecnologia se desenvolva até atingir níveis praticáveis. Esse trabalho visa o estudo desse sistema, mais especificamente a análise dos eletrodos empregados no cátodo e sua influência no desempenho do dispositivo lítio-ar, capacidade e reversibilidade. Dois tipos de eletrodos foram avaliados, diferindo-se o substrato ou o método de deposição do catalisador: um composto de carbono e politetrafluoretileno (PTFE) impregnado em um tecido de carbono condutivo e uma folha de espuma de níquel impregnada de uma tinta catalítica. O último material apresentou um desempenho bastante superior em relação do primeiro, com capacidades de descarga mais do que duas vezes maiores. Verificou-se também que a massa de catalisador no eletrodo foi um parâmetro importante no desempenho da célula, sendo que maiores massas de catalisador acarretaram em uma diminuição da capacidade de descarga do sistema.

Palavras-chave: baterias, eletrodo, eletrólito

ABSTRACT

Driven by the need for the reduction of greenhouse effect gas emissions, the replacement of the supply system of automotive vehicles of internal combustion by electric or hybrid has recently received considerable attention. On these terms the lithium-ion batteries arose as the best alternative, however the current technologies still grant limited autonomy to these vehicles. In the research field, the lithium-air batteries have been drawing efforts for showing a specific energy density around three times greater than the current batteries in such a way that it can be compared even to the fossil fuels energy density. In a simple way, lithium-air cells are devices that store electrical energy through oxide formation and decomposition reaction from the reaction between Lithium and oxygen. During discharge, the metallic Lithium (anode) is oxidized forming Li^+ ions, which in turn are conducted through the electrolyte until the cathode where the reaction with Oxygen occurs. Through charge, there is oxygen release, reverting the process. Many challenges remain to be encountered before this technology reaches feasible levels. This work aims to study this system, more specifically an assessment on the electrodes employed in cathode, its influence on the lithium-air device performance, efficiency, capacity and reversibility. Two types of electrodes were evaluated, differing on the substrate or the catalyst deposition method: a carbon compound and polytetrafluoroethylene (PTFE) impregnated on a conductive carbon fiber and a catalytic ink impregnation on the nickel foam sheet. The last one presented a significant higher performance, with a discharge capacity twice as higher than the first one. The catalyst mass on the electrode was also an important parameter. Larger catalyst masses led to a decrease in the discharge capacity of the system.

Keywords: batteries, electrode, electrolyte

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Densidades energética em Wh kg ⁻¹ para diferentes tecnologias de armazenamento em comparação com a obtida pela gasolina. Adaptado de BRUCE et al., 2011	17
Figura 2: Esquema da configuração operacional do sistema lítio-ar. Fonte: (GIRISHKUMAR et al., 2010).....	23
Figura 3: Único ciclo de descarga-carga de uma célula lítio-O ₂ com solvente aprótico. Adaptado de GIRISHKUMAR et al., 2010	30
Figura 4: Curva voltagem-corrente de uma célula, ilustrando os efeitos dos tipos de polarização. Adaptado de TICIANELLI E GONZALEZ, 2005	32
Figura 5: Medida do potencial de descarga de uma célula em função da corrente para dois diferentes tipos de carbono. Fonte: VISWANATHAN et al., 2013.....	34
Figura 6: Descarga e capacidade de uma célula em função da corrente. Fonte: VISWANATHAN et al., 2013	34
Figura 7: Descarga potencioestática Fonte: GALLANT et al., 2013.....	35
Figura 8a: Descarga galvanostática Figura 8b: Gráfico de Tafel Fonte: GALLANT <i>et al.</i> , 2013	36
Figura 9: Relação da capacidade específica de descarga da célula com a taxa de corrente aplicada. Fonte: MITCHELL et al., 2011	37
Figura 10: Eletrodo difusor de gás. Adaptado de TRAN; YANG; QU, 2010.....	42
Figura 11: Imagens de análises MEV a) antes da descarga b) no estado de descarga c) no estado recarregado. Fonte: JUNG et al., 2012	43
Figura 12: a) Eletrodo de tecido condutivo b) Eletrodo de espuma de níquel	47
Figura 13: Configuração da célula lítio-O ₂ utilizada. Adaptado de LU et al., 2010b.....	48

Figura 14: OCP inicial das células montadas com cada um dos eletrodos descritos	53
Figura 15: Capacidades de descarga dos eletrodos de tecido condutivo e espuma de níquel empregando densidade de corrente de 0,02 mA/cm ²	54
Figura 16: MEV dos eletrodos a) eletrodo de tecido b) eletrodo de níquel.....	55
Figura 17: Análises de MEV/EDS dos eletrodos antes de ensaio de ciclagem	56
Figura 18: a) micrografia da região com formação lamelar observada no eletrodo após uma descarga b) espectro de raios x da região da figura a).....	57
Figura 19: Curvas de carga/descarga utilizando eletrodos com duas massas diferentes de catalisador	58
Figura 20: Efeito da massa de catalisador na capacidade de descarga da célula.....	59
Figura 21: Primeiro ciclo descarga/carga com densidades de corrente de 0,1, 0,05 e 0,02 mA/cm ²	60
Figura 22: Perda de capacidade de descarga com o número de ciclos	62
Figura 23: Curvas de carga/descarga de células sob 0,02 mA/cm ² com diferentes pressões de O ₂	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EV	Em inglês, <i>electrical vehicles</i> . Em português, veículos elétricos
OCV	Em inglês, open circuit voltage. Em português, potencial de circuito aberto
CNT	Em inglês, carbon nanotubes. Em português, nanotubos de carbono
CNF	Em inglês, carbon nanofibers. Em português, nanofibras de carbono
DME	Dimetoxietano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ISE	Interface sólida estável
RRO	Reação de redução de oxigênio
REO	Reação de evolução de oxigênio
Tep	Tonelada equivalente de petróleo
DMSO	Dimetilsulfóxido
XRD	Em inglês, <i>x-ray diffraction</i> , Em português, difração de raios X
PTFE	Politetrafluoretileno
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

U	Potencial elétrico (V)
U_0	Potencial padrão (V)
η_{car}	Sobrepotencial de carga (V)
η_{des}	Sobrepotencial de descarga (V)
R	Constante dos gases ideais (J/mol.K)
n	Valência da espécie química
F	Constante de Faraday (C/mol)
T	Temperatura em Kelvin
K	Constante de equilíbrio da reação
i	Corrente (mA cm^{-2})
ε	Eficiência elétrica do sistema
g_c	Massa de catalisador no eletrodo (carbono + metal) [M]
Q_{max}	Capacidade máxima (mAh g_c)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. PANORAMA ENERGÉTICO NO BRASIL E NO MUNDO	21
3.2. INTRODUÇÃO ÀS BATERIAS LÍTIO-AR	23
3.2.1. Breve Histórico das Baterias Lítio-Ar	24
3.2.2. Densidade Energética Das Baterias Lítio-Ar.....	25
3.2.3. Desafios das baterias lítio-ar.....	26
3.3. ELETROQUÍMICA.....	28
3.3.1. Mecanismos	28
3.3.2. Sobrepotenciais.....	29
3.3.3. Aspectos de um ciclo de descarga-carga	33
3.4. CINÉTICA E CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO E EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO	35
3.4.1. Cinética da Reação de Redução do Oxigênio em Carbono	35
3.4.2. Características dos produtos da reação de descarga sob sobrepotenciais e taxas altos e baixos.....	36
3.5. ELETRÓLITO	39
3.6. ELETRODOS	41
3.7. CATALISADORES.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1. CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS	46
4.2. MONTAGEM DA BATERIA.....	47
4.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	49

4.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS.....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1.	POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO E OPERAÇÃO DA CÉLULA	51
5.2.	MORFOLOGIA, DESEMPENHO DOS ELETRODOS.....	53
5.3.	EFEITO DA MASSA DE CATALISADOR NO ELETRODO NA CAPACIDADE DA CÉLULA.....	58
5.4.	EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA NA CAPACIDADE DA CÉLULA.....	60
5.5.	EFEITO DA PRESSÃO DE O ₂ NA CAPACIDADE DA CÉLULA.....	63
6.	CONCLUSÃO	65
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

As matrizes energéticas do Brasil e do mundo se apoiam fortemente nos combustíveis fósseis para suprir a demanda de energia. As fontes primárias de energia que consistem desse tipo de combustível correspondem à maior fatia do total de energia do país e do mundo. Mesmo diante dos crescentes esforços políticos combinados, a mudança no sistema energético mundial é um processo bastante moroso (EDENHOFER *et al.*, 2014).

O óleo bruto é o principal responsável pela emissão mundial total de CO₂, sendo, portanto, causador do abalo na sustentabilidade ambiental que está sendo vivenciada atualmente. Uma vez que a maior parte desse óleo é utilizado na fabricação de combustíveis para automóveis, a substituição do sistema de abastecimento dos veículos automotores seria um avanço significativo para a sociedade. Tal substituição já está sendo iniciada com o advento dos veículos elétricos híbridos (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

O crescente aumento dos chamados EV (*electrical vehicles*) ou veículos elétricos, que também incluem veículos de propulsão híbrida combinando motores à combustão interna com motores elétricos, tem criado uma demanda crescente por baterias que ofereçam uma alta capacidade energética com uma massa reduzida (BRUCE *et al.*, 2011; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Nesse campo, as baterias de íons de lítio têm se mostrado a melhor alternativa, entretanto mesmo após décadas de contínuos avanços e sua ampla utilização em dispositivos portáteis, as próprias baterias ainda são apontadas como a principal barreira tecnológica para a adoção em larga escala da propulsão elétrica (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2012). Os atuais veículos elétricos e híbridos possuem autonomia limitada. Para modelos mais acessíveis como o Prius e o Leaf, a autonomia varia de 25 km a 250 km (NISSAN, 2016; TOYOTA, 2016). Marcos de autonomia como os obtidos pela Tesla Motors, de 430 km (Tesla Motors, 2015), só são obtidos com grandes bancos de baterias e um alto custo, impraticáveis na maioria dos segmentos (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

Para que a densidade energética de uma bateria se compare ao obtido em motores a combustão interna seria necessária uma capacidade gravimétrica real de aproximadamente 700 Wh kg⁻¹ (BRUCE *et al.*, 2011; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; WAGNER; LAKSHMANAN; MATHIAS, 2010; WANG, 1999). Avanços na tecnologia de íons de lítio nas

últimas décadas resultaram e um aumento de sua capacidade gravimétrica real para cerca de 250 Wh kg^{-1} (BRUCE *et al.*, 2011). Nesse âmbito, as baterias lítio-ar tem atraído muito a atenção dos pesquisadores. Esse sistema tem potencial para fornecer uma densidade energética específica cerca de três vezes maior do que as atuais baterias lítio-íon (LU *et al.*, 2010a), sendo comparável até à densidade de energia dos combustíveis fósseis, como a própria gasolina, como pode ser visualizado no gráfico da Figura 1 (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Por ter essa característica, o sistema lítio-ar vem sendo estudado como possível fonte de propulsão para os veículos elétricos.

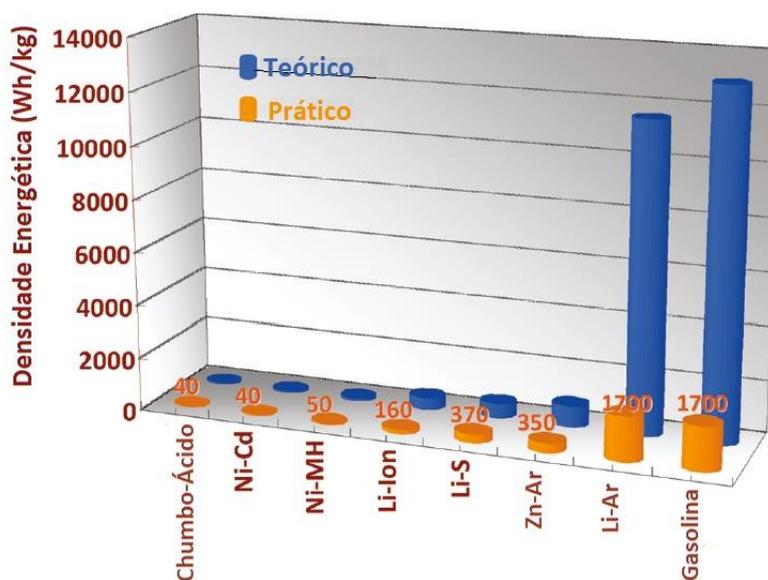


Figura 1: Densidades energética em Wh kg^{-1} para diferentes tecnologias de armazenamento em comparação com a obtida pela gasolina. Adaptado de BRUCE *et al.*, 2011

Baterias ou células de lítio-ar são dispositivos que armazenam energia elétrica por meio da reação de formação e decomposição do produto da reação entre o lítio e o oxigênio. No processo de descarga, o lítio metálico presente no ânodo é oxidado formando íons Li^+ que por sua vez são conduzidos através do eletrólito até o cátodo onde a reação com o oxigênio ocorre. O processo é revertido durante a carga liberando oxigênio (ABRAHAM; JIANG, 1996; BRUCE *et al.*, 2011; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014)

A natureza dos produtos de reação é influenciada pelo eletrólito empregado. Sistemas lítio-ar com eletrólitos orgânicos e sólidos usualmente formam o peróxido de lítio (Li_2O_2) como produto de descarga, já os sistemas aquosos formam o hidróxido de lítio. Devido à reação explosiva entre o lítio metálico e a água, o sistema lítio-ar aquoso demanda um isolamento altamente confiável, mas que seja condutor iônico, aumentando a complexidade do sistema (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Por esse motivo poucos estudos na literatura são capazes de demonstrar a reversibilidade para o sistema aquoso. Os sistemas lítio-ar orgânicos tem uma arquitetura mais simplificada e, apesar de uma capacidade gravimétrica teórica apenas 3% inferior ao aquoso, sua densidade energética volumétrica é 50% superior em relação ao mesmo sistema (BRUCE *et al.*, 2011), sendo assim o sistema mais estudado na literatura.

Apesar do grande potencial energético mencionado ainda não existe no mercado nenhum protótipo desse sistema disponível. Empresas como a IBM, detém grandes programas de pesquisa em baterias de lítio-ar, desde a ciência básica até a engenharia de eletrodos e controle a fim de promover avanços na área. As pesquisas acadêmicas, entretanto, são as responsáveis pela ampla divulgação e avanços acerca da tecnologia. Contudo, vários ainda são os desafios, tanto científicos quanto tecnológicos, para a sua consolidação como alternativa viável aos EV (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

Dentre os principais desafios, levando-se em conta o sistema lítio-ar com eletrólito não-aquoso, estão a formação de dendritos sobre o lítio metálico no ânodo, o excesso de lítio metálico necessário, a estabilidade e condutividade iônica do eletrólito empregado na janela de potencial requerida, a volatilidade do eletrólito, a construção e controle sobre a porosidade no cátodo para difusão do oxigênio e formação dos produtos sólidos e, principalmente, o controle e a atividade catalítica sobre a formação e degradação da fase sólida (Li_2O_2) dentro do cátodo poroso (BRUCE *et al.*, 2011; GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; GITTLESON *et al.*, 2014; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; WAGNER; LAKSHMANAN; MATHIAS, 2010). Muitos foram os avanços realizados desde a publicação original que deu origem à tecnologia lítio-ar (LITTAUER; TSAI, 1976). Como exemplo pode-se citar o uso de eletrólitos quimicamente mais estáveis e líquidos iônicos (ZHANG *et al.*, 2010), avanços na área de catálise com destaque do desenvolvimento de sistemas bifuncionais (LU *et al.*, 2010b), uso de membranas seletivas ao oxigênio reduzindo a contaminação pela presença de umidade e CO_2 (ZHANG; XU; LIU, 2010). Entretanto, até o

presente momento não há um consenso técnico/científico que permita a elaboração de um projeto robusto ao sistema. Tal fato se deve principalmente à falta de conhecimento detalhado sobre os mecanismos envolvidos e atuação dos materiais utilizados nas diversas esferas de conhecimento, como catálise, transporte iônico, difusão e otimização de eletrodo (AURBACH *et al.*, 1991). Apesar do progresso significativo, ainda há muito a ser desenvolvido e compreendido para que se possa explorar a ciência que envolve o dispositivo lítio-ar.

2. OBJETIVO

O trabalho de pesquisa objetivou o estudo e a preparação de eletrodos em um sistema de armazenamento de energia elétrica de alta capacidade gravimétrica, baseado na tecnologia lítio-ar. Foram estudados diferentes tipos de substrato e formas de impregnação do catalisador, avaliando a influência do eletrodo no desempenho da célula.

Foram os objetivos específicos:

- Criar uma metodologia para montagem e teste de ciclagem carga/descarga do sistema.
- Avaliar o desempenho de carga/descarga para diferentes configurações de eletrodos.
- Caracterização dos eletrodos pela da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Avaliar condições de operação, como densidade de corrente elétrica e pressão de oxigênio durante os ciclos de carga e descarga.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PANORAMA ENERGÉTICO NO BRASIL E NO MUNDO

A dependência mundial dos combustíveis fósseis levou à emissão de mais de 1100 GtCO₂ na atmosfera desde o século XIX. Em 2010, as emissões de gases do efeito estufa provenientes da combustão de combustíveis fósseis para fornecimento de calor, geração de eletricidade e transporte corresponderam a 60% do total de emissões, incluindo dióxido de carbono, metano e traços de óxido nitroso (EDENHOFER *et al.*, 2014). A Tabela 1 apresenta dados referentes à distribuição das fontes primárias de energia no Brasil e no mundo distribuídas entre as classes renováveis e não renováveis, e suas respectivas categorias. A participação das fontes de energia que consistem de combustíveis fósseis prevalecem, especialmente quando se trata do consumo mundial dessas fontes, cuja fatia corresponde a mais de 80% do total. (EDENHOFER *et al.*, 2014).

Tabela 1: Distribuição das fontes primárias de energia no Brasil e no mundo

Energia primária			Brasil	Mundo	
Total, bilhões de tep*			0,249	12,3	
Participação das fontes energéticas	Não renováveis	Fósseis	Petróleo	39,1%	33,1%
			Gás natural	8,7%	21,1%
			Carvão	5,6%	27,0%
		Nuclear		1,5%	5,8%
	Subtotal		53,4%	87,0%	
	Renováveis	Convencional	Hidrelétrica	13,0%	2,2%
			Combustíveis renováveis	32,1%	10,0%
		Modernas	Geotérmica, solar, eólica, térmica, voltaica	0,1%	0,7%
			Subtotal		45,2%

* tep: tonelada equivalente de petróleo

Emissões de gases do efeito estufa provenientes do setor de energia, principalmente produção de eletricidade, e transporte dominam as tendências globais. Mundialmente, as emissões

do setor de eletricidade triplicaram desde 1970, e as de transportes dobraram. Desde 1990, emissões para eletricidade e fornecimento de calor aumentaram 27% no grupo de países desenvolvidos, e 64% no resto do mundo. No mesmo período, as emissões provenientes do transporte terrestre aumentaram 29% no grupo dos países desenvolvidos e 61% nos demais países (EDENHOFER *et al.*, 2014).

No Brasil, entre 2013 e 2050 estima-se que a demanda energética total aumente pouco mais de duas vezes quando comparada ao ano base (2013). Na matriz energética brasileira atual, o maior consumidor de energia é o setor industrial (35,1%) seguido pelo de transportes (31,3%), que em termos ambientais, tem sido responsável por cerca de 49% das emissões antrópicas de CO₂ equivalente. O cenário que envolve o setor de transportes como um dos maiores emissores de gases do efeito estufa, somado às incertezas quanto à evolução do preço do petróleo e à segurança energética vêm criando um ambiente propício a transformações do sistema de transportes que permita seu crescimento de forma mais sustentável (EPE, 2014).

A inserção de novas tecnologias e combustíveis enfrenta grandes barreiras na maioria dos países. Essas dificuldades estão fortemente atreladas à existência de uma extensa cadeia petrolífera, profundamente enraizada na economia mundial e cuja principal razão de ser é o motor a combustão interna. Alternativas tecnológicas para tal cenário incluem o uso de biocombustíveis, a hibridização/eletrificação dos veículos, a dieselização e uso de hidrogênio (EPE, 2014).

No que se refere à ampla participação de fontes renováveis na matriz energética, o Brasil encontra-se em uma posição relativamente favorável em relação à maioria dos países do mundo, como pode-se observar na Tabela 1. O país vive um cenário em que se destaca o recuo do consumo de derivados de petróleo e isso se deve ao já consolidado uso das hidrelétricas para a produção de energia elétrica e à inserção dos biocombustíveis no setor de transportes, em especial, o etanol em veículos de transporte individual (EPE, 2014). A maior parte do mundo, entretanto, não apresenta resultados satisfatórios de redução de consumo de combustíveis fósseis de modo que seguem os esforços no desenvolvimento e aprimoramento das tecnologias alternativas.

3.2. INTRODUÇÃO ÀS BATERIAS LÍTIO-AR

O interesse nas baterias lítio-ar tem crescido devido à sua energia gravimétrica substancialmente superior em relação às baterias lítio-íon. O sistema combina elementos operacionais das células combustíveis (redução de oxigênio gasoso do ambiente durante a descarga) com elementos das baterias convencionais (armazenamento de elétrons e íons Li^+ em uma fase sólida, o Li_2O_2). De uma maneira simplificada, células de lítio-ar são dispositivos que armazenam energia elétrica por meio da reação de formação e decomposição de óxidos ou hidróxidos, advindos da reação entre o lítio e o oxigênio. Existem ainda diferentes classes em função do eletrólito empregado, podendo ser aquoso, orgânico ou sólido. Em todos os casos, no processo de descarga, o lítio metálico presente no ânodo é oxidado formando íons Li^+ que por sua vez são conduzidos através do eletrólito até o cátodo onde a reação com o oxigênio ocorre. O processo é revertido durante a carga liberando oxigênio (ABRAHAM; JIANG, 1996; BRUCE *et al.*, 2011; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). A Figura 2 representa um esquema da configuração operacional do sistema lítio-ar.

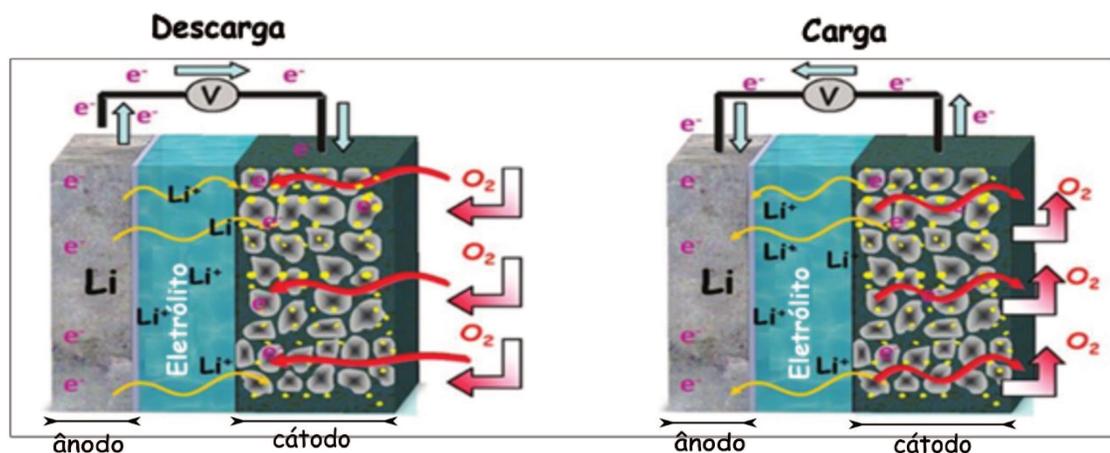
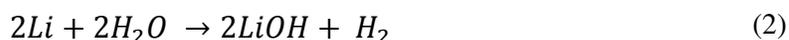
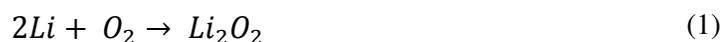


Figura 2: Esquema da configuração operacional do sistema lítio-ar. Fonte: GIRISHKUMAR *et al.*, 2010

3.2.1. Breve Histórico das Baterias Lítio-Ar

O conceito das bateria lítio-ar surgiu quando Littaue e Tsai (1976) propuseram a utilização de uma solução alcalina aquosa como eletrólito. Diferentemente das baterias convencionais, a eficiência coulombica desse tipo de célula é dependente da razão entre duas reações que competem entre si, a reação de redução de oxigênio que ocorre no cátodo e a de corrosão que acontece no ânodo, representadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente.



A eficiência coulombica quantifica a eficiência do processo de transferência de elétrons em um sistema eletroquímico e consiste na razão entre a quantidade de energia entregue pela bateria durante a descarga e a quantidade de energia armazenada durante o processo de recarga (MCCLOSKEY *et al.*, 2012). A reação de corrosão acarreta perdas na eficiência coulombica, ainda assim, a estabilidade é resultante da formação de um filme de óxido/hidróxido no ânodo de lítio que retarda a corrosão rápida depois da sua formação inicial. Para evitar essa reação, eletrólitos alternativos aos aquosos que sejam estáveis com o metal lítio devem ser usados (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

Mais de duas décadas após o início da abordagem do sistema lítio-ar, Abraham e Jiang (1996) reportaram uma bateria lítio-ar utilizando um eletrólito não-aquoso. O eletrólito empregado consistia de um gel orgânico condutivo de lítio, estável quando em contato com o lítio metálico. O eletrólito era envolto por duas camadas do ânodo, folhas de lítio metálico, e um fino eletrodo de carbono. Por esse eletrodo, o oxigênio do ambiente é reduzido durante o processo de descarga, produzindo energia elétrica. Cobalto foi utilizado como catalisador do eletrodo de carbono. A célula era recarregável e apresentava uma boa eficiência coulombica.

Desde que o uso de eletrólitos não-aquosos foi reportado, vários tipos de compostos foram testados, dentre eles os carbonatos orgânicos e mais recentemente, éteres, líquidos iônicos e polímeros, sempre com o objetivo de encontrar um eletrólito que não sofresse decomposição

durante o processo de descarga e carga da bateria (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). A decomposição dos eletrólitos foi atribuída por Mizuno e colaboradores (2011) à presença de cargas positivas na molécula do solvente, promovendo um ataque nucleofílico do radical O_2^- . De uma maneira geral, o gás oxigênio dissolvido em um meio aprótico é reduzido por um processo de transferência de um elétron para formar o radical superóxido, O_2^- . Espécies nucleofílicas provenientes desse radical, O_2^- e LiO_2 , são primeiramente formadas em meio ao solvente e posteriormente essas mesmas espécies decompõem o solvente formando espécies como subprodutos da descarga da célula.

Além do eletrólito empregado, o tipo de carbono utilizado no eletrodo tem bastante influência na dinâmica de operação da célula. Por exemplo, a capacidade de uma bateria lítio-ar depende da massa do eletrodo de carbono e de sua área superficial, uma vez que o peróxido de lítio resultante da reação de descarga é insolúvel em eletrólitos não aquosos e por isso, deposita-se no eletrodo de carbono (THOTIYL *et al.*, 2013a). Para aumentar a densidade energética das baterias lítio-ar, eletrodos de carbono com maiores capacidades devem ser usados. Os diferentes materiais que podem ser empregados como eletrodos serão abordados com mais detalhes na seção 3.6.

3.2.2. Densidade Energética Das Baterias Lítio-Ar

A densidade energética das baterias é determinada principalmente pelos materiais empregados em seus eletrodos. Atualmente, a capacidade de armazenamento de energia das células de lítio-íon é limitada pelo material empregado no cátodo e os limites de densidade energética obtidos seguem em torno de 250 Wh kg^{-1} . Já a das baterias lítio-íon para veículos elétricos encontram-se em torno dos 100 Wh kg^{-1} . Uma bateria com densidade energética comparável à obtida nos motores de combustão interna necessitaria de aproximadamente 700 Wh kg^{-1} (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Pelos valores apresentados, a diferença de densidade entre uma bateria lítio-íon convencional e a meta para uma bateria para veículo elétrico com uma autonomia satisfatória ainda é muito alta, fato que incentiva um projeto de um novo sistema de bateria que atenda plenamente as necessidades do setor de veículos automotores.

Recentemente, as baterias lítio-ar tem atraído muito a atenção dos pesquisadores devido ao seu relativo baixo custo e a sua capacidade específica alta, uma vez que valores de até 3000 mAh g⁻¹ já foram reportados (JUNG *et al.*, 2012). Essas baterias apresentam uma densidade energética teórica mais alta dos que as baterias lítio-íon, que por sua vez tem a mais alta densidade energética específica dentre os sistemas de baterias convencionais existentes atualmente, comparável à densidade de energia dos combustíveis fósseis, como a própria gasolina, que é de cerca de 1700 Wh kg⁻¹ (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

A densidade prática desse sistema ainda não pode ser estimada, uma vez que a bateria está em fase de desenvolvimento e ainda não há protótipo pronto. Entretanto, é importante e possível estimar a densidade energética das células lítio-ar utilizando a massa e o volume do material empregado bem como o potencial da célula. A razão para esse sistema apresentar uma capacidade específica tão alta quando comparado às demais células de lítio está no fato de que o ânodo (eletrodo de lítio) é leve e o reagente do cátodo, o oxigênio, pode ser retirado do ar para a reação. Considerando uma operação com potenciais entre 2,9 V e 3,1 V, a densidade energética teórica máxima calculada está entre 1300 e 2600 Wh kg⁻¹, dependendo do tipo de eletrólito empregado (ZHENG *et al.*, 2011).

3.2.3. Desafios das baterias lítio-ar

Os sistemas lítio-ar atuais são limitados à descarga/carga com densidades de corrente de 0,1-0,5 mA cm⁻², (nas baterias lítio-íon esse valor é maior que 10 mA cm⁻²). Além disso, os altos sobrepotenciais, do processo de descarga e principalmente do de carga, fazem com que a eficiência do ciclo de descarga/carga seja de cerca de 65% (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010), significativamente inferior aos mais de 90% alcançados pelas baterias lítio-íon (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). Essas insuficiências podem ser atribuídas ao baixo desempenho do eletrodo de ar devido às altas barreiras energéticas das reações de redução/evolução de oxigênio, às reações paralelas e ao projeto ineficiente do eletrodo (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010, TRAN; YANG; QU, 2010).

Além desses desafios acerca dos sobrepotenciais, para que as baterias lítio-ar com eletrólito não aquoso atinjam os requisitos necessários para serem utilizadas para fins automotivos,

os principais pontos que requerem aprimoramento são: um eletrólito estável ao radical peróxido com alta solubilidade ao oxigênio; um catalisador eficiente para a produção do Li_2O_2 ; a supressão da formação de dendritos de lítio; a restrição da passagem de água e dióxido de carbono ao ar ambiente (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

A estabilidade do eletrólito é um ponto chave a ser resolvido para o desenvolvimento de um sistema lítio-ar robusto. Segundo Jung *et al.* (2012), o eletrólito TEGDME (*tetraglyme*) – LiCF_3SO_3 é um composto que, quando combinado com uma estrutura específica para o eletrodo de oxigênio, compõe uma bateria lítio- O_2 que exibe uma capacidade específica e desempenho de ciclo de vida satisfatórios bem como uma densidade energética aproximadamente quatro vezes maior do que a de uma célula lítio-íon. Entretanto, ainda que seus resultados sejam promissores, tal performance foi atingida a custo de um eletrodo com uma baixa densidade de empacotamento, o que levou a uma densidade energética volumétrica ainda similar à das baterias lítio-íon comuns. Sendo assim, um eletrodo de ar mais compacto ainda está por ser desenvolvido. (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

Um segundo ponto a ser aprimorado é a alta polarização do eletrodo. A perda energética durante os processos de descarga e carga levam a uma eficiência que atualmente é da ordem de 60-70% (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). O desenvolvimento de um bom catalisador para as reações de redução e evolução de oxigênio tem se mostrado como um caminho para solucionar esse problema uma vez que já foram reportadas significativas reduções nos sobrepotenciais de carga e descarga quando utilizados catalisadores, como ouro e platina, por exemplo (LU *et al.*, 2010b).

A questão da formação de dendritos também é de extrema importância, uma vez que está relacionada à segurança do dispositivo. Esse fenômeno é causado por distribuições de corrente desiguais na interface metal-eletrólito. A fim de promover a estabilidade do ânodo de lítio e evitar a formação de dendritos, uma série de abordagens envolvendo a utilização de camadas protetoras condutivas artificiais já foram experimentadas (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). Para as baterias lítio-ar os melhores resultados tem sido obtidos com o uso de finos filmes de cerâmicas condutoras de lítio-íon para encapar a folha de lítio metálico (VISCO *et al.*, 2007).

A remoção da água e do dióxido de carbono do ar é necessária para permitir a operação da bateria lítio-ar com repetidos ciclos e longo tempo de vida na atmosfera. Uma membrana seletiva ao oxigênio que seleciona apenas esse gás enquanto retém os demais gases do ar foi proposta por

Zhang e colaboradores (2010). Trata-se de uma membrana-eletrólito polimérica. A membrana hidrofóbica é alocada no cátodo na região de acesso do fluxo de ar e, com isso, repele a entrada da umidade do ar. Ainda assim, a incorporação dessa membrana permanece um desafio para grandes volumes de ar e aplicações de longo prazo como é o caso dos veículos elétricos (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

Muitos ainda são os desafios. A continuação do desenvolvimento das células lítio-ar depende de um profundo entendimento dos fenômenos e reações que ocorrem no sistema e os mecanismos neles envolvidos. Na seção seguinte, serão revisados os fenômenos em que se fundamentam esse sistema

3.3. ELETROQUÍMICA

3.3.1. Mecanismos

Fontes de energia baseadas na combinação metal-oxigênio são especiais pois o oxigênio, composto ativo do cátodo, não é armazenado dentro da bateria, mas capturado do ambiente. O ânodo da bateria consiste de uma fina folha de lítio metálico compreendida pelo eletrólito aprótico. Durante a descarga da bateria, as moléculas de oxigênio entram no sistema pelo cátodo de carbono poroso, são adsorvidas pelo material ativo onde reagem com os íons lítio dispersos no eletrólito e sofrem redução. O processo envolve um acúmulo de produtos da reação nos poros do material do cátodo, sendo o peróxido de lítio, Li_2O_2 , o produto esperado em maior quantidade nas células apróticas (ABRAHAM; JIANG, 1996).

Um dos principais mecanismos propostos para a eletroquímica fundamental do sistema Li-O_2 baseia-se nos princípios termodinâmicos para a eletroquímica e encontra-se expresso nas Equações 3, 4 e 5 (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Os produtos e espécies intermediárias (Li_2O_2^* e LiO_2^*) são formados na superfície pelas transferências de íons e permanecem nessa região, uma vez que essas espécies iônicas apresentam praticamente nenhuma solubilidade em eletrólitos não-aquosos (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

Outros mecanismos, diferentes dos apresentados pelas Equações 4 e 5, foram propostos. Alguns autores, por exemplo, sugerem que a reação da Equação 4 seja composta de duas etapas, em que o peróxido seria produzido através da formação do superóxido, O_2^- , primeiro produto da redução do oxigênio em eletrólitos não aquosos cuja formação é apresentada na Equação 6. Esse radical aniônico reagiria com os cátions de lítio, formando o superóxido de lítio (Equação 7), um intermediário instável que forma então o peróxido de lítio (FREUNBERGER *et al.*, 2011b; LU *et al.*, 2010b). Já Laoire e seus colaboradores (2009) acreditam que uma outra reação aconteceria, durante a descarga, em detrimento ou mesmo em paralelo à Equação 5, para formar o Li_2O_2 . Essa reação é chamada de reação de desproporção e pode ser visualizada na Equação 8.

Uma vez ocorrido o processo de descarga, se aplicados potenciais externos ($U > U_o$) a reação de formação do peróxido de lítio pode ser revertida, ou seja, o metal lítio é depositado no ânodo e o O_2 é gerado novamente no cátodo (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). O mecanismo inverso ao da formação do Li_2O_2 não ocorre durante a carga, então acredita-se que a carga ocorra por uma reação direta com $2e^-$, conforme reação da Equação 9.

Tabela 2: Reações para os possíveis mecanismos de descarga e carga

	Ânodo	$2Li \rightarrow 2(Li^+ + e^-)$	(3)
Descarga	Cátodo	$Li^+ + e^- + O_2^* \rightarrow LiO_2^*$	(4)
		$Li^+ + e^- + LiO_2^* \rightarrow Li_2O_2^*$	(5)
		$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	(6)
		$O_2^- + Li^+ \rightarrow LiO_2^*$	(7)
		$2LiO_2 \rightarrow Li_2O_2 + O_2$	(8)
Carga		$Li_2O_2 \rightarrow 2Li + O_2$	(9)

* identifica espécies adsorvidas na superfície do carbono

3.3.2. Sobrepotenciais

A Figura 3 apresenta um exemplo típico de ciclo descarga-carga de uma célula lítio- O_2 . A célula em questão tinha como cátodo poroso o carbono *Super P* com nano hastes de α - MnO_2

distribuídos uniformemente pela superfície atuando como catalisadores da reação. O eletrólito utilizado foi o propileno carbonato (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

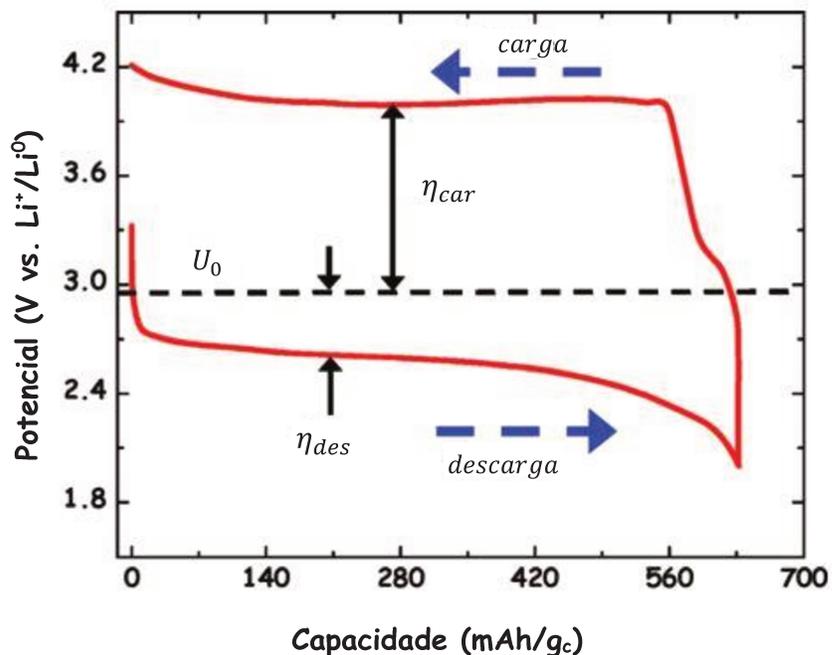


Figura 3: Único ciclo de descarga-carga de uma célula lítio-O₂ com solvente aprótico. Adaptado de GIRISHKUMAR *et al.*, 2010

O potencial padrão da reação de descarga, dado pela termodinâmica da reação de formação do Li₂O₂ sobre o próprio Li₂O₂ é de $U_0 = 2,96V$, indicado na Figura 13 pela linha tracejada. O potencial de circuito aberto (OCV) da célula é $\sim 3,3V$, que é significativamente superior ao potencial padrão, U_0 . Essa diferença pode ser decorrente das concentrações das espécies presentes no sistema, uma vez que esse potencial é dado pela equação de *Nerst*, indicada na Equação 10.

$$U = U_0 - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (3)$$

sendo n a valência da espécie química, F a constante de Faraday, R a constante dos gases, T a temperatura e K a constante de equilíbrio da reação.

O potencial de trabalho da célula durante a descarga é de aproximadamente 2,6-2,7 V, que é significativamente inferior ao U_0 . Essa diferença é denominada sobrepotencial de descarga, η_{des} . Durante a recarga da célula, a voltagem aumenta até cerca de 4,0V. Baseado nesses valores verifica-se que o sobrepotencial de carga, η_{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 (TICIANELLI E GONZALEZ, 2005).

O desvio em relação ao potencial padrão é maior quanto maior a corrente que atravessa o sistema, e é chamado de polarização eletródica. Nessa condição, diz-se que o eletrodo sofreu polarização ou está polarizado. As origens do desvio são decorrentes dos três diferentes fenômenos do processo eletroquímico que envolvem uma reação catódica: aproximação do reagente à superfície do eletrodo, reação de transferência do elétron e processo migratório de compensação da carga injetada na solução. Dependendo das condições de operação da célula, o efeito de uma dessas etapas sobrepõe-se aos demais (TICIANELLI E GONZALEZ, 2005):

- a. Quando a concentração do reagente for elevada e/ou a corrente for baixa, a barreira para a reação de transferência de elétrons limita a velocidade do processo, tornando essa reação a etapa determinante. Nesse caso o desvio de potencial é chamado *polarização por ativação*.
- b. Caso a condutividade do eletrólito seja baixa e/ou a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena, ou ainda se a corrente for muito elevada, a eletroneutralidade da solução é dificultada, retardando o processo global. Esse fenômeno é governado pela lei de Ohm (lei de condutância eletrolítica) que afasta o potencial do eletrodo do de equilíbrio, dado como desvio de *polarização por queda ôhmica*.
- c. A velocidade de chegada da espécie reagente à superfície torna-se a etapa determinante da velocidade do processo quando as condições de operação levam à um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo. Isso acontece quando a concentração do reagente for pequena e/ou a corrente elevada. Esse desvio é denominado *polarização por transporte de massa*.

Cada um desses desvios tem uma relação diferente com a corrente, i , conforme ilustrado na Figura 4.

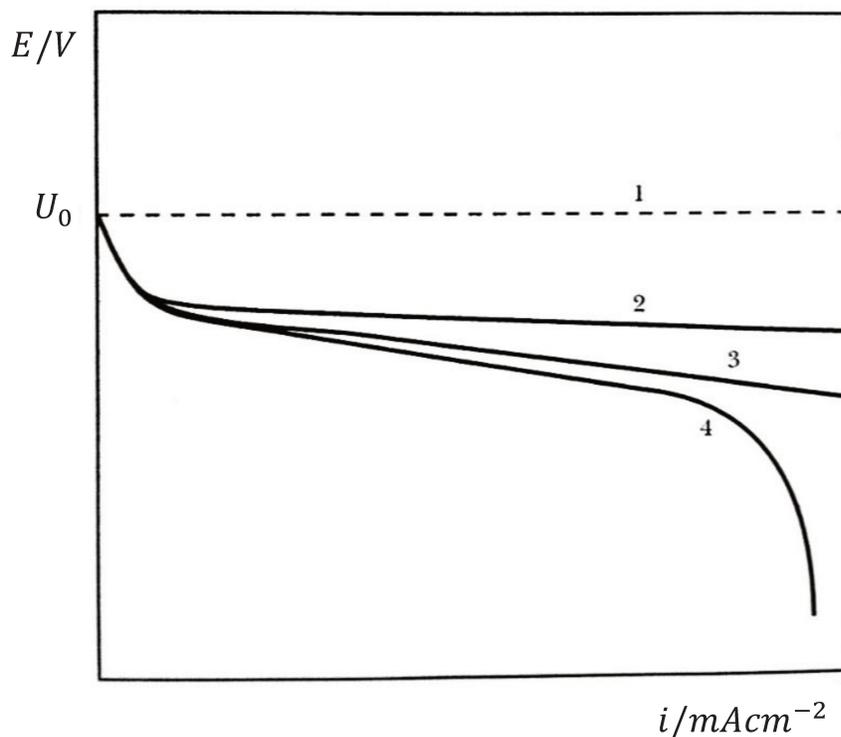


Figura 4: Curva voltagem-corrente de uma célula, ilustrando os efeitos dos tipos de polarização: (1) potencial reversível da célula; (2) curva resultante depois de considerada a polarização por ativação dos eletrodos; (3) curva resultante depois de somada a polarização por queda ôhmica; (4) curva resultante após somada a polarização por concentração. Adaptado de TICIANELLI E GONZALEZ, 2005

Analisando a curva de descarga da Figura 4 é possível identificar claramente três regiões marcadas pelas contribuições de cada tipo de polarização: uma queda inicial brusca no potencial devido ao sobrepotencial cinético, um decréscimo mais linear atribuído ao espessamento do filme de Li_2O_2 e uma finalização do processo de descarga caracterizado por um rápido declínio no potencial, associado às limitações ao transporte de massa pelo filme (VISWANATHAN *et al.*, 2013).

3.3.3. Aspectos de um ciclo de descarga-carga

O potencial de descarga de uma célula é uma função de i , a corrente que passa pela célula. O transporte de carga pelos eletrodos é limitado pela corrente e , portanto, a principal causa do sobrepotencial de descarga. Como a reação no ânodo é rápida, η_{des} é atribuído a alguma barreira de ativação cinética na química do cátodo (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). Através do gráfico U_{des} em função de i para dois diferentes tipos de cátodos de carbono (Figura 5), Viswanathan *et al.* (2013) mostraram ainda que essa função é linear, o que sugere que o potencial de descarga seja dominado pela resistência ao transporte de carga. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica fornecem dados de resistência similares aos obtidos pela curva da Figura 5 confirmando a hipótese.

A eficiência elétrica do sistema é dada por

$$\varepsilon = 1 - (U_{car} - U_{des})/U_0 \quad (11)$$

de modo que nas condições operacionais de seu sistema, uma eficiência de ~85% poderia ser atingida no ciclo de descarga-carga se a bateria fosse limitada somente pelos sobrepotenciais cinéticos (VISWANATHAN *et al.*, 2013).

Além dos potenciais, a capacidade máxima da célula, Q_{max} , também é fortemente dependente da densidade de corrente, conforme apresentado na Figura 6. A capacidade máxima de uma célula é atribuída à microestrutura (porosidade) e à área superficial total do carbono do cátodo (THOTIYL *et al.*, 2013b) e, em adição a esses fatores, uma relação desfavorável entre a corrente, i , e a capacidade máxima, Q_{max} , também influenciam essa variável. Essa relação entre a corrente e a capacidade é, provavelmente, devida às limitações do transporte de carga através da superfície e do volume das nanopartículas de Li_2O_2 , (VISWANATHAN *et al.*, 2013).

O potencial de carga tem uma relação com a capacidade mais complexa do que o de descarga. O aumento do potencial que ocorre durante o processo de carga acarreta uma série de limitações às células lítio-ar: ciclagem insatisfatória, baixa eficiência elétrica e limitações na estabilidade eletroquímica do eletrólito (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

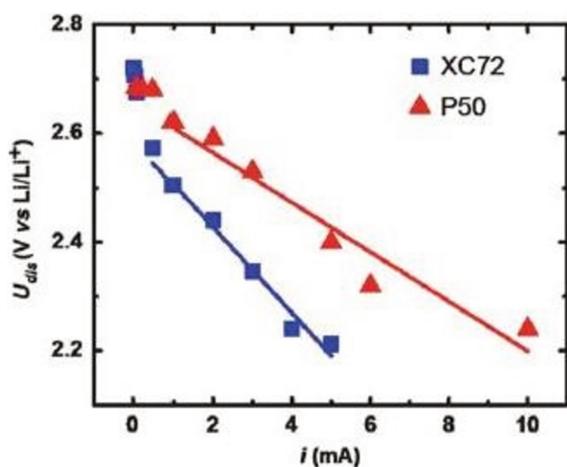


Figura 5: Medida do potencial de descarga de uma célula em função da corrente para dois diferentes tipos de carbono. Fonte: VISWANATHAN *et al.*, 2013

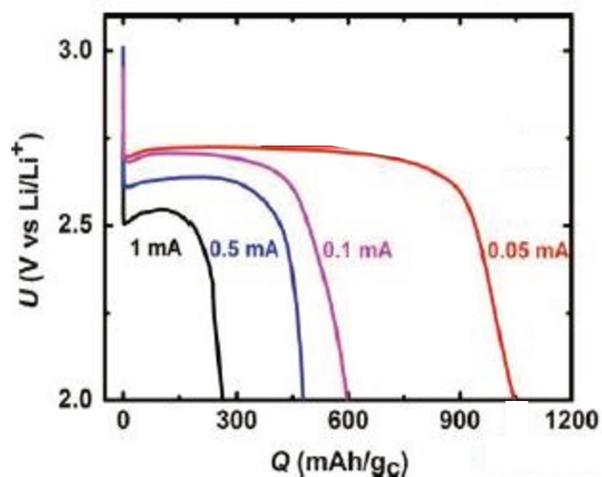


Figura 6: Descarga e capacidade de uma célula em função da corrente. Fonte: VISWANATHAN *et al.*, 2013

Experimentos iniciais que utilizavam carbonatos como solventes para as células lítio-ar apontavam que o potencial de carga, U_{car} , subia bruscamente para valores superiores a 4 V. Esse aumento era atribuído a um sobrepotencial cinético e conduziu o foco das pesquisas para a catálise (VISWANATHAN *et al.*, 2013). Entretanto, sabe-se atualmente que o aumento está relacionado à decomposição do eletrólito. A utilização de eletrólitos mais estáveis, como éteres e dimetilsulfóxidos, por exemplo, produzem aumentos iniciais de potencial relativamente baixos, e os acréscimos subsequentes ocorrem devido a fatores como tipo de carbono empregado, a introdução de carbono no cátodo, a extensão de descarga da célula, entre outros (MCCLOSKEY *et al.*, 2012).

3.4. CINÉTICA E CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO E EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO

3.4.1. Cinética da Reação de Redução do Oxigênio em Carbono

O entendimento da cinética intrínseca da reação de redução do oxigênio e as limitações associadas à formação do Li_2O_2 são fundamentais para o desenvolvimento de eletrodos de O_2 de alta capacidade (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Para investigar tal cinética, Gallant *et al.* (2013) investigaram a reação de redução de oxigênio em eletrodos de nanotubos de carbono (CNT) sob condições de descarga potencioestática e galvanostática. Conforme pode ser observado na Figura 5, a corrente aumentou em magnitude com o decréscimo do potencial de 2,76 a 2,6 V. Ao reduzir ainda mais o potencial para 2,4 e 2,0 V, a corrente encontra-se em seu máximo mediante a polarização inicial, e decresce com a continuidade da descarga. Os autores afirmam que o decréscimo pode estar associado as limitações eletrônicas que ocorreriam com o aumento do Li_2O_2 durante a descarga bem como a nucleação adicional e processos de crescimento que ocorrem tanto no próprio Li_2O_2 quanto no CNT sob altos sobrepotenciais. As correntes e potenciais medidas sob descarga galvanostática (Figura 8a) estão em concordância com aquelas obtidas pela descarga potencioestática em baixas capacidades de descarga de cerca de 100 mAh g_c^{-1} , como pode ser observado na Figura 8b (GALLANT *et al.*, 2013).

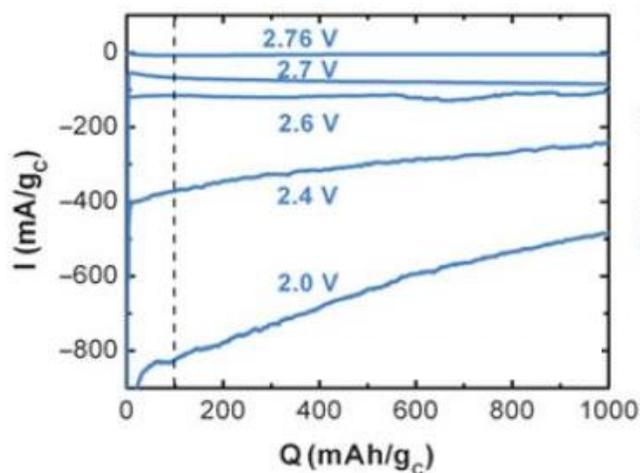


Figura 5: Descarga potencioestática. Fonte: GALLANT *et al.*, 2013.

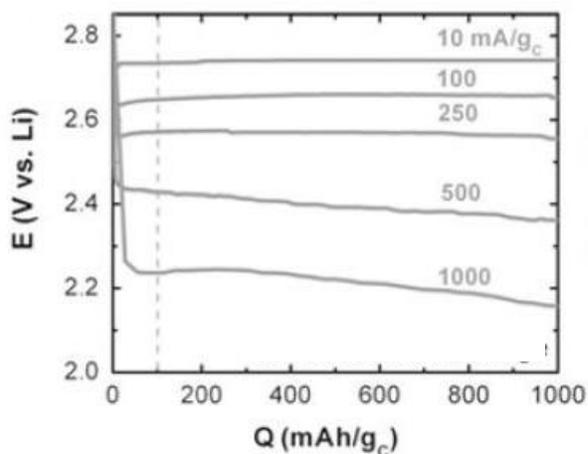


Figura 6a: Descarga galvanostática

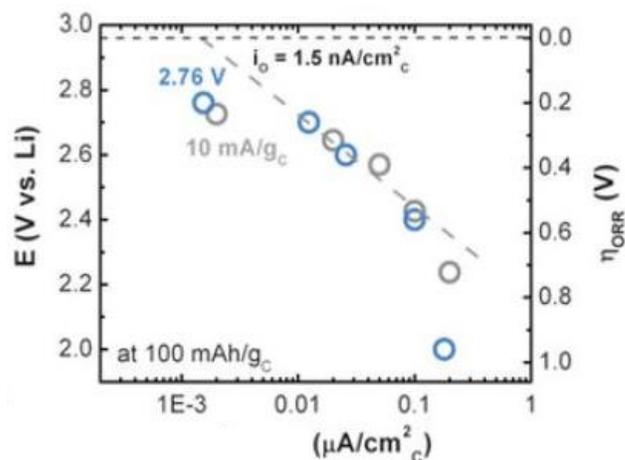


Figura 6b: Gráfico de Tafel

Fonte: GALLANT *et al.*, 2013

Nas descargas de corrente média normalizadas pela área entre $0,01$ e $0,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ (que correspondem a $100\text{-}500 \text{ mA g}_c^{-1}$ e $2,7\text{-}2,4 \text{ V}$), o potencial apresenta uma relação linear com o logaritmo da corrente média de descarga, comportamento que é consistente com um processo controlado pela cinética de reação (GALLANT *et al.*, 2013). Em condições de corrente média de descarga inferiores a $0,01 \mu\text{A cm}^{-2}$ (10 mA g_c^{-1} e $2,76 \text{ V}$), enquanto aproxima-se do potencial mínimo para a redução do oxigênio, o potencial e o sobrepotencial desviam do comportamento linear observado. O mesmo desvio da linearidade é observado em regiões de correntes de descarga suficientemente altas ($>0,1 \mu\text{A cm}^{-2}$), em que verifica-se uma queda rápida do potencial (GALLANT *et al.*, 2013). Os desvios observados no comportamento em condições de taxas relativamente baixas e altas atraem a atenção para estudos acerca dos produtos resultantes da reação de descarga em tais condições.

3.4.2. Características dos produtos da reação de descarga sob sobrepotenciais e taxas altos e baixos

Mitchell *et al.* (2011) avaliaram o potencial de descarga, as capacidades gravimétricas de células Li-O₂, bem como os diferentes estágios de crescimento das partículas de Li₂O₂ quando

sob baixas correntes gravimétricas. Os eletrodos eram do tipo nanofibras de carbono (CNF) e o eletrólito o dimetoxietano (DME). A uma taxa de 43 mA g_c^{-1} , células com CNF descarregaram a um potencial médio de $\sim 2,61 \text{ V}$ durante todo o processo, resultado comparável ao obtido por outros eletrodos de carbono reportados (READ, 2002; LU *et al.*, 2010; MITCHELL *et al.*, 2011). Para correntes gravimétricas mais altas de 261, 578 e 1000 mA g_c^{-1} a voltagem de descarga foi inferior e a capacidade diminuiu rapidamente com o aumento da densidade de corrente aplicada, conforme pode ser observado na Figura 9.

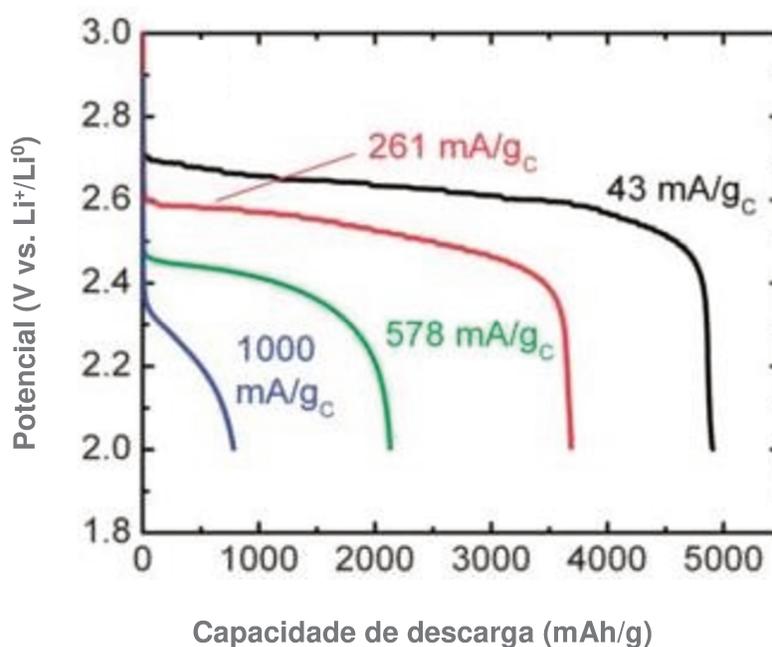


Figura 7: Relação da capacidade específica de descarga da célula com a taxa de corrente aplicada. Fonte: MITCHELL *et al.*, 2011

A estrutura dos eletrodos de CNF permite uma clara visualização da formação e evolução morfológica do Li_2O_2 durante a descarga e seu consumo durante a carga do dispositivo. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que o Li_2O_2 começa a aparecer como partículas esféricas discretas nas paredes do CNF com um diâmetro médio de $\sim 100 \text{ nm}$ em 350 mAh g_c^{-1} e evoluem para partículas toroidais com diâmetro médio de $\sim 400 \text{ nm}$ em $1880 \text{ mAh g}_c^{-1}$ (MITCHELL *et al.*, 2011).

Partículas toroidais foram reportadas em sistemas com uma ampla faixa de solventes não carbonatos e substratos de carbono/catalisador, indicando essa estrutura como uma característica do Li_2O_2 formado eletroquimicamente, não dependendo do eletrólito ou do eletrodo empregado (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

A morfologia do Li_2O_2 formado em potenciais de descarga mais baixos foram diferentes daquele formado em potenciais altos. Enquanto a descarga em altos potenciais ($U > 2,7$ V) resultaram em Li_2O_2 em formato de discos, a descarga em potenciais relativamente baixos ($U < 2,7$ V) produziu pequenas partículas com tamanhos entre 10 e 20 nm depositadas principalmente ao longo das extremidades do CNT, eletrodo utilizado no sistema (GALLANT *et al.*, 2013). No caso dos discos o crescimento ocorre sobre o próprio Li_2O_2 . Para Xu e Shelton (2011) essa transição tão abrupta entre a morfologia do produto seria decorrente de uma barreira à nucleação do Li_2O_2 em carbono que permite que a competição com o crescimento em Li_2O_2 aconteça somente abaixo de $\sim 2,7$ V, a depender também da natureza da superfície do carbono empregado.

Continuando a descarga até capacidades relativamente altas ($9800 \text{ mAh g}_c^{-1}$), Li_2O_2 com características morfológicas de discos e toróides foram observados dentre partículas pequenas. Foi observado também que havia uma densidade maior de partículas de formas não-uniformes quando comparado aos toróides formados a taxas baixas e que uma grande quantidade de pequenas partículas haviam se depositado nas paredes do substrato. Tais observações apontam para uma possível dependência do ponto de transição entre crescimento de pequenas partículas para discos/toróides em relação à densidade de corrente (MITCHELL *et al.*, 2013).

Conforme já abordado no tópico 3.3.1., há evidências de que o Li_2O_2 seja formado por um intermediário insolúvel, o LiO_2 . Especula-se que quando as partículas são formadas sob altas densidades de corrente, regiões de altas concentração desses intermediários são formadas próximo à superfície do eletrodo (LAOIRE *et al.*, 2010). Com isso, a desproporção do LiO_2 à Li_2O_2 pode acontecer antes que o intermediário se difunda para encontrar a superfície mais energeticamente favorável para a deposição do Li_2O_2 , conduzindo menos ao crescimento preferencial do Li_2O_2 sobre o próprio Li_2O_2 e mais a um recobrimento distribuído do Li_2O_2 sobre o eletrodo de carbono, elevando as limitações ao transporte de carga através da superfície e do volume das nanopartículas de Li_2O_2 (MITCHELL *et al.*, 2013; VISWANATHAN *et al.*, 2013).

3.5. ELETRÓLITO

Um dos grandes desafios enfrentados no desenvolvimento da bateria lítio-ar é a estabilidade do eletrólito (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). Essa é uma das principais preocupações durante a carga e a descarga, tanto no cátodo quanto no ânodo. As interações entre diferentes catalisadores e eletrólitos nos sistemas lítio-O₂ influenciam nas reações que acontecem no sistema e, portanto, em toda a operação de carga e descarga da célula. O conhecimento acerca dessas interações é um importante fator para o aprimoramento da eficiência, capacidade e ciclo de vida dos sistemas lítio-ar (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

Em 1996, Abraham e Jiang reportaram pela primeira vez uma bateria lítio-ar utilizando um solvente não-aquoso. A partir de então foi possível verificar que eletrólitos baseados em solventes apróticos são um meio ideal para investigar as reações de redução de oxigênio relevantes para os sistemas lítio-ar. Um ambiente livre de prótons possibilita a completa redução do oxigênio, essencial para se verificar a densidade energética total da célula, sem a interferência de intermediários ou produtos protonados (LAOIRE *et al.*, 2010). Quando o solvente aprótico é utilizado, acredita-se que as reações de descarga que ocorrem no cátodo são as descritas pelas Equações de 3 a 7 (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). Nessa configuração, o ânodo de lítio entra em contato com o eletrólito e forma uma interface sólida estável (ISE). Para que um composto seja considerado um bom eletrólito para ser empregado em uma bateria de lítio-ar com solvente não-aquoso, ele deve apresentar uma série de características. Imanishi e colaboradores (2014) listaram esses atributos, conforme o Quadro 1.

Partindo do princípio de que os possíveis produtos da redução do oxigênio, LiO₂, Li₂O₂, e Li₂O são altamente polares, então seria necessário que o solvente fosse polar para dissolver esses produtos e evitar sua precipitação na superfície do eletrodo. Vários solventes polares seriam então bons candidatos para eletrólitos de baterias lítio-ar; sulfóxidos, éteres, e nitrilas. Entretanto, não existe nenhum parâmetro que permita selecionar prontamente qual seria o solvente ótimo (LAOIRE *et al.*, 2009).

Quadro 1: Propriedades necessárias aos eletrólitos

Condutividade	Suficientemente alta para que a taxa de capacidade desejada seja atingida
Estabilidade	Em contato com o O_2 e suas espécies reduzidas durante a descarga
	Em contato com o Li_2O_2 e seus intermediários durante a carga
	Em contato com o ânodo e com a ISE formada nele
Volatilidade	Suficientemente baixa a fim de minimizar sua evaporação no cátodo poroso por onde passa o O_2
Difusividade e solubilidade em O_2	Valores que garantam um transporte de massa adequado no cátodo
Solubilidade em Li_2O_2	Deve apresentar alguma solubilidade em Li_2O_2 a fim de promover interação com intermediários para altas taxas e densidade de Li_2O_2
Segurança, baixos custo e toxicidade	Possibilidade de umedecer as superfícies do eletrodo

O dimetilsulfóxido, DMSO, é um solvente versátil altamente polar que fornece alta solubilidade aos sais, para então produzir boas soluções condutoras com uma janela eletroquímica extensa (LAOIRE *et al.*, 2010). Além disso, oferece boa difusividade para o oxigênio, tem baixas viscosidade e volatilidade, alta condutividade para sais de Li^+ e, especialmente, um boa estabilidade em relação aos superóxidos (XU *et al.*, 2012). Estudos recentes empregando DMSO demonstram progressos importantes na capacidade e ciclo de vida da célula lítio- O_2 (PENG *et al.*, 2012, XU *et al.*, 2012, THOTIYL *et al.*, 2013)

O meio de DMSO facilita a reversibilidade dos processos de redução e oxidação, quando comparado a outros eletrólitos testados. O ciclo de descarga-carga aponta para possibilidade de recarga. Múltiplos ciclos com alta eficiência podem ser obtidos quando a extensão da descarga no carbono do cátodo é limitada a fim de evitar passivação excessiva dos produtos de descarga. O potencial de descarga dessa célula de lítio- O_2 reportado é mais alto do que o obtido

em células que utilizavam outros tipos de eletrólitos orgânicos não-aquosos. Esse resultado pode ser atribuído à estabilidade em relação ao superóxido (O_2^-) (TRAHAN *et al.*, 2013). Por esse motivo, o DMSO foi o eletrólito empregado nesse trabalho. Para um eletrodo de ouro nanoporoso e DMSO, por exemplo, já foi mostrada a capacidade da célula de manter a ciclagem, retendo 95% de sua capacidade após 100 ciclos e atingindo mais de 99% de pureza na formação de Li_2O_2 no cátodo, até mesmo no centésimo ciclo e na completa oxidação durante a carga (PENG *et al.*, 2012).

3.6. ELETRODOS

Como os produtos da reação de descarga da célula lítio-ar são insolúveis nos eletrólitos e permanecem depositadas no cátodo, uma estrutura porosa adequada é indispensável para assegurar a capacidade de recarga da célula (LAOIRE *et al.*, 2010). O peróxido de lítio sólido formado deve ficar armazenado na matriz condutora, o que na prática significa que essa matriz deve combinar uma condutividade suficientemente alta com baixo custo e facilidade de fabricação do material poroso. Tais fatores tornam o carbono o material mais atrativo e extensivamente empregado na fabricação do cátodo (THOTIYL *et al.*, 2013). A cinética das reações de redução/oxidação de um gás em um eletrodo completamente imerso é limitada pela transferência de massa das moléculas do gás no eletrólito. A fim de produzir um eletrodo eficiente, uma quantidade suficiente de gás reagente deve atingir o fino filme de eletrólito disperso na superfície do eletrodo poroso, promovendo o contato com o volume total do eletrólito. Tal eletrodo é chamado eletrodo difusor de gás” (TRAN; YANG; QU, 2010). O esquema da Figura 8 ilustra a configuração descrita.

Dentre todos os fatores que influenciam o desempenho das células lítio-ar, a estrutura dos poros do carbono utilizado tem se tornado um dos principais focos das pesquisas da área. A capacidade que uma célula lítio-ar pode atingir depende da microestrutura do carbono, isto é, da sua área superficial, da distribuição de tamanho dos poros e do volume dos mesmos. Uma microestrutura ótima não só aumenta os sítios acessíveis eletroquimicamente como também fornece um caminho de difusão curto para a transferência de oxigênio (PARK *et al.*, 2012).

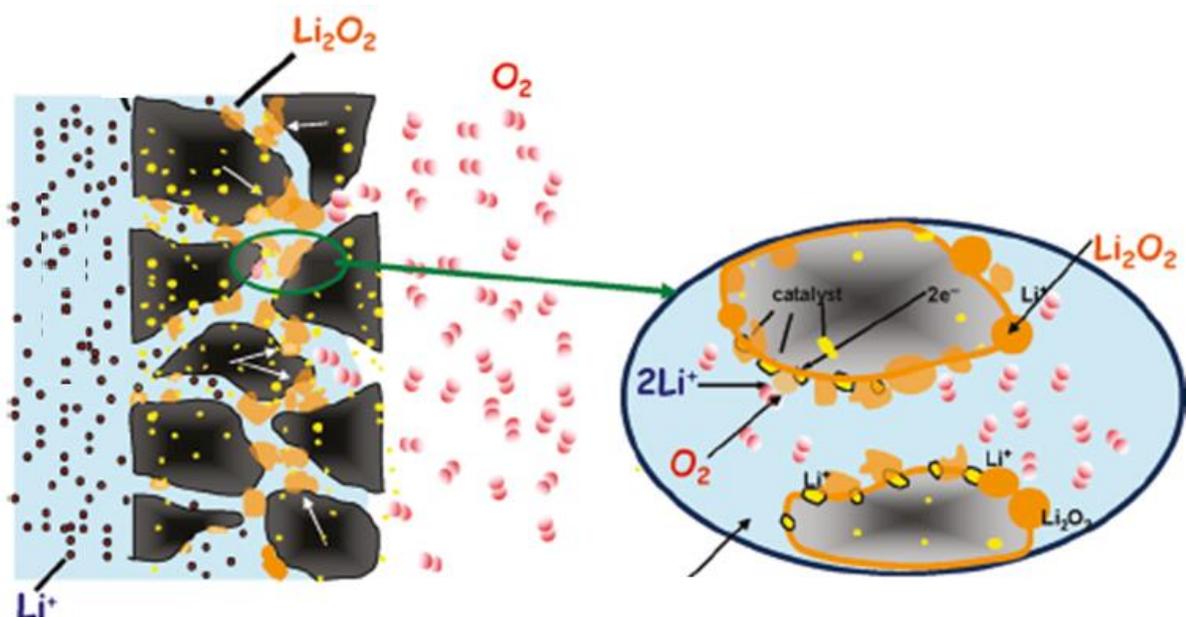


Figura 8: Eletrodo difusor de gás. Adaptado de TRAN; YANG; QU, 2010

Diversos estudos acerca da porosidade do eletrodo de oxigênio identificaram uma série de fatores que favorecem uma melhor capacidade da célula. A porosidade do carbono, e espessura do eletrodo, a carga de carbono são fatores que influenciam o desempenho e a capacidade de descarga (YOUNESI *et al.*, 2011). A quantidade de eletrólito no eletrodo (XIAO *et al.*, 2010) e a área superficial umedecida pelo eletrólito, e não a área total (READ, 2002) também foram reportados como parâmetros significativos. Atualmente, sabe-se também que a área superficial do carbono não deve ser considerada de maneira isolada, mas juntamente com a distribuição dos tamanhos dos poros e o volume do poro conforme estudos que demonstraram que o volume dos mesoporos de carbono foi o parâmetro que mais afetou a capacidade de descarga da célula (KUBOKI *et al.*, 2005, XIAO *et al.*, 2010). Para Zheng *et al.*, 2011 poros na faixa dos microporos, tem suas entradas rapidamente obstruídas seja pelo eletrólito ou pelo Li_2O_2 entavando acessos futuros ao interior da superfície do carbono, enquanto carbonos com poros na faixa dos macroporos são facilmente encharcados pelo eletrólito, reduzindo a formação das junções triplas (ZHENG *et al.*, 2011). Nesse contexto, considera-se a classificação de tamanho de poro recomendada pela IUPACI, de modo que microporos são aqueles com diâmetro inferior a 20 Å; mesoporos com diâmetro entre 20 e 500 Å e macroporos com diâmetro superior a 500 Å (GREGG E SING, 1982). A Figura 11 apresenta imagens de análises de MEV do eletrodo de oxigênio

durante um ciclo de descarga-carga, destacando os cristais nanométricos de peróxido de lítio formados pela reação de descarga.

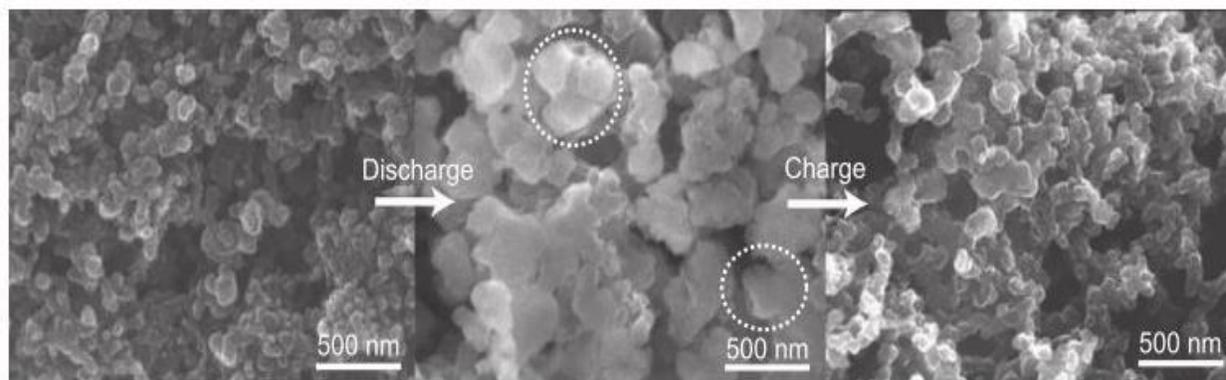


Figura 9: Imagens de análises MEV a) antes da descarga b) no estado de descarga c) no estado recarregado. Fonte: JUNG *et al.*, 2012

Mesmo sendo o carbono o material mais empregado na produção do cátodo poroso, estudos investigam a reatividade desse carbono. As reações paralelas envolvem, em sua maioria, decomposição do eletrólito, conforme discutido na seção sobre os solventes utilizados. Entretanto, alguns resultados apontam para uma significativa decomposição do eletrodo com formação de Li_2CO_3 durante o processo de carga quando potenciais relativamente altos são aplicados (THOTIYL *et al.*, 2013).

Em células utilizando DMSO e *tetraglyme*, o carbono se mostrou relativamente estável abaixo dos 3,5V durante carga e descarga. Entretanto, em processo de carga sob potencial acima desse valor o material se tornou instável, decompondo-se para formar Li_2CO_3 . A oxidação do Li_2CO_3 (que derivou tanto do eletrólito quanto do eletrodo) durante a carga aos ~4 V é incompleta, de modo que esse composto se acumula durante a ciclagem, resultando na passivação do eletrodo e na perda de sua capacidade (THOTIYL *et al.*, 2013a).

Quando o DMSO é associado a um eletrodo de ouro nanoporoso ao invés de carbono a quantidade de carbonato de lítio formado é significativamente menor, de modo que se pode concluir que a estabilidade da ciclagem do Li_2O_2 em uma célula lítio- O_2 depende da sinergia entre

o eletrodo e o eletrólito, ou seja, a estabilidade deles não pode ser considerada isoladamente (THOTIYL *et al.*, 2013a). Recentemente, foi reportada uma célula de lítio-ar composta de um cátodo de ouro nanoporoso com 100 nm de espessura e DMSO como solvente que é capaz de sustentar reversivelmente 100 ciclos com apenas ~5% de perda em sua capacidade, evidenciando que o tipo de material empregado na construção do eletrodo influencia substancialmente na capacidade da célula (PENG *et al.*, 2012).

3.7. CATALISADORES

O carbono poroso se apresenta como o melhor e mais comum eletrodo de O₂ para células lítio-ar, mas ainda assim essas células originam espécies irreversíveis, deteriorando-se devido à deposição de tais espécies, o que ocasiona uma eficiência global relativamente baixa. Estudos indicam, entretanto, que a incorporação de catalisadores à matriz de carbono poroso possibilita o aumento da eficiência e do ciclo de vida (GITTLESON *et al.*, 2014).

A função dos catalisadores na eletroquímica do sistema lítio-ar ainda é bastante debatido (SHAO *et al.*, 2012). Acredita-se que eles tenham duas funções: reduzir o sobrepotencial entre as reações de redução de oxigênio (RRO) e evolução de oxigênio (REO) e promover a ciclabilidade do cátodo favorecendo a degradação, durante a carga, do produto sólido do processo de descarga (GITTLESON *et al.*, 2014). Metais nobres (LU *et al.*, 2010a, LU *et al.*, 2010b) e óxidos de metais de transição (DÉBART *et al.*, 2008, TRAHEY *et al.*, 2013) são as classes de compostos mais empregados para atuar como catalisadores, facilitando os processos de carga e descarga.

Utilizando-se óxidos de metais de transição, dentre os objetos de estudo, as células com as capacidades mais altas foram observadas com o emprego de Fe₃O₄, CuO e CoFe₂O₄. Co₃O₄ teve o melhor desempenho entre capacidade inicial e capacidade de retenção, bem como na diminuição da voltagem de carga (DÉBART *et al.*, 2007). Para os metais, verifica-se uma tendência de que interações fortes entre oxigênio-metal (formadas por exemplo por Ru e Ir) causam provavelmente a diminuição da capacidade do oxigênio se ligar com o lítio. Por outro lado, interações oxigênio-metal muito fracas (Au e Ag) dificultam a ativação do oxigênio e com isso prejudicam também a formação da ligação oxigênio-lítio. Portanto, uma interação de força intermediária como a

observada com Pt e Pd tornam esses metais os mais promissores como catalisadores das reações do sistema lítio-ar (DATHAR; SHELTON; XU, 2012).

Outros autores reportaram resultados mais específicos. Lu *et al* (2010a) verificaram que o eletrocatalisador Pt/C promove o processo de descarga (ORR) enquanto Au/C promove o de carga (OER) da bateria lítio-ar. Em seguida, constataram que a atividade do Au para a reação de redução do oxigênio é muito maior do que a do carbono, e que o sobrepotencial de descarga é significativamente reduzido, principalmente durante altas taxas de descarga. Baseados nesses resultados, projetaram um catalisador bifuncional, uma liga Pt-Au. A utilização dessa liga metálica que atua como catalisador diminuiu os sobrepotenciais das reações, especialmente a de carga, aumentando a eficiência global da célula lítio-ar de 57% para 73%, um aumento significativo. O potencial de carga quando utilizada a liga Au-Pt/C é expressivamente mais baixo do que com o uso de catalisadores com base em óxidos de manganês e cobalto.

Como o uso de metais nobres como catalisadores confere um custo maior ao sistema, esses resultados apontam para os eletrocatalisadores bifuncionais como uma boa estratégia para o futuro da catálise das células desse tipo (SHAO *et al.*, 2012). O eletrodo mesoporoso que combina α -MnO₂/Pd, por exemplo, se revelou altamente ativo, com potenciais de carga reduzidos a 3,6V e alta reversibilidade. Aplicando-se altas densidades de corrente entre 0,25 e 1,91 mA cm⁻² o eletrodo α -MnO₂/Pd mostrou uma capacidade estável de 262 e 212 mAh/g_c após 15 ciclos. Os resultados de XRD mostram a formação de Li₂O₂ e Li₂O após o processo de descarga, enquanto a formação de Li₂CO₃ não foi observada. A eficiência do ciclo de descarga/carga também foi satisfatório, chegando a atingir 82% (THAPA; ISHIHARA, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

Dois tipos de eletrodos foram utilizados nesse trabalho. O primeiro consistiu de um tecido de carbono condutivo impregnado com um composto de carbono e politetrafluoretileno (PTFE). A função da impregnação é criar um eletrodo poroso difusor de fluido e a presença do PTFE controla a impregnação do eletrólito polar (DMSO) no interior do eletrodo. A preparação desse eletrodo difusor de fluido segue os procedimentos estabelecidos no Laboratório Nacional de Los-Alamos (EUA) conhecido como ELAT e originalmente otimizado como eletrodo em células a combustível de hidrogênio. O eletrodo utilizado foi preparado pelo Centro de Células a Combustível e Hidrogênio localizado no IPEN-USP e concedido ao nosso grupo para testes. Sua preparação é feita por um processo automatizado, por meio de uma pasta composta de carbono, PTFE e etilenoglicol (solvente), sendo o último removido em estufa (LINARDI *et al.*, 2015, FERNANDES *et al.*, 2012). Para o segundo tipo de eletrodo foram usados discos de espuma de níquel (Sigma Aldrich).

Sobre os eletrodos descritos foi realizada a deposição de uma tinta catalítica formada pelo catalisador (Pt/C) suspenso numa solução alcoólica. A suspensão foi produzida pela dispersão de nanopartículas de platina suportadas em carbono ativado (Pt/C 10% m/m – Sigma Aldrich) em álcool iso-propílico e água deionizada. Uma micropipeta de precisão foi utilizada para uniformizar a quantidade do material catalítico nos diferentes eletrodos testados. Para devida dispersão do material na suspensão, antes da retirada de cada alíquota para a confecção dos eletrodos, a tinta catalítica foi homogeneizada em um sonicador de ponta por cinco minutos. Para a preparação dos eletrodos de espuma de níquel os discos foram submersos na tinta catalítica e levados ao banho de ultrassom por 15 minutos para favorecer a penetração do material na estrutura da espuma (BEATTIE; MANOLESCU; BLAIR, 2009). A remoção inicial do solvente foi feita lentamente, a temperatura ambiente, evitando assim a formação de bolhas. Posteriormente os eletrodos foram levados a estufa onde permaneceram durante 1h a 100 °C, para a remoção completa do solvente. Esses consistiram de discos com 1 cm de diâmetro, possuindo 0,785 cm² de área de seção geométrica e foram utilizados como eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica de dois eletrodos.

A Figura 12 apresenta imagens dos dois eletrodos preparados e antes de inseridos na célula de lítio-O₂.

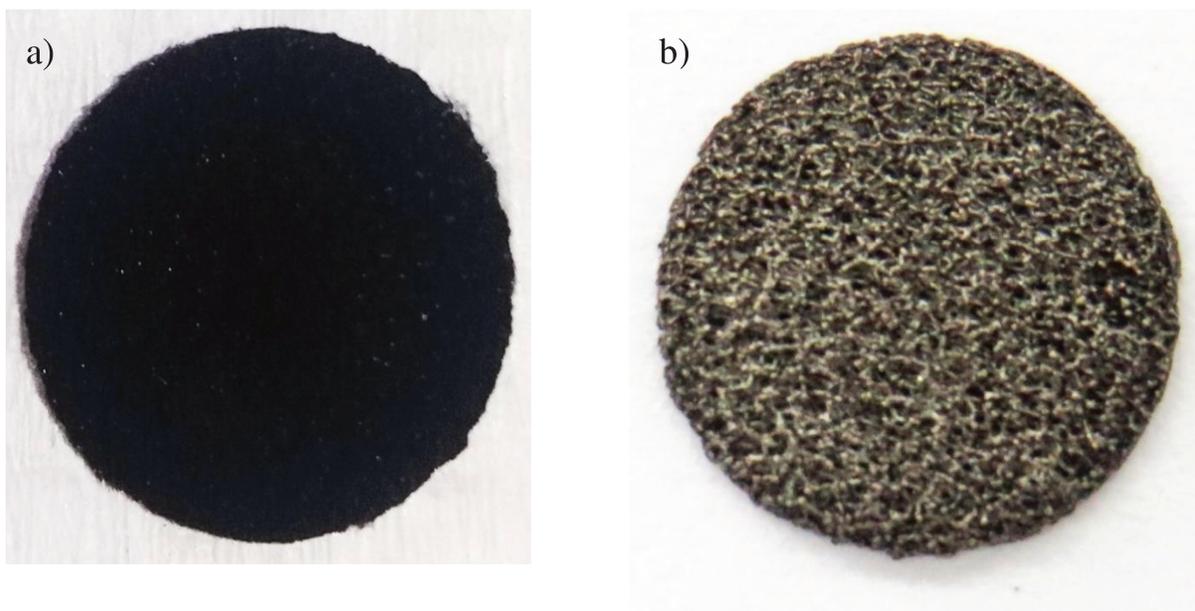


Figura 10: a) Eletrodo de tecido condutivo b) Eletrodo de espuma de níquel

4.2. MONTAGEM DA BATERIA

Uma célula em aço inox foi usinada conforme o projeto desenvolvido pela Prof^a Dr^a. Yang Shao-Horn do MIT/Cambridge (LU et al., 2010b). O projeto original consiste em um ânodo de lítio metálico, um separador polimérico (Celgard[®]) e um eletrodo difusor de gás, cuja construção foi descrita acima. Nesse estudo o separador polimérico foi inicialmente utilizado, sendo posteriormente substituído por um filtro de fibra de vidro (Whatman[®]), uma vez que o uso desse último material resultou em um aumento no desempenho da célula. O eletrólito é adicionado e a célula fechada entre duas placas de aço inox contendo os terminais para inserção do oxigênio sendo ambas isoladas entre si por um anel de teflon. O projeto da célula conta com uma entrada para

oxigênio no cátodo, além de coletores de correntes, que são ligados ao potenciostato/galvanostato (Ametek® VersaSTAT3) para controle da corrente de carga e descarga e obtenção dos dados.

Um disco de lítio de 1,6 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura foi utilizado como ânodo. O eletrólito empregado foi o DMSO anidro (Sigma-Aldrich >99,9%), apontado na literatura como o mais estável dentre os estudados para o sistema lítio-O₂ (GITTLESON *et al.*, 2014). Perclorato de lítio (LiClO₄) (Sigma Aldrich) 0,1 mol/L foi o sal utilizado para compor os íons de lítio no eletrólito. A Figura 13 mostra a configuração do sistema utilizado nesse trabalho e a montagem da célula foi realizada na ordem descrita a seguir.

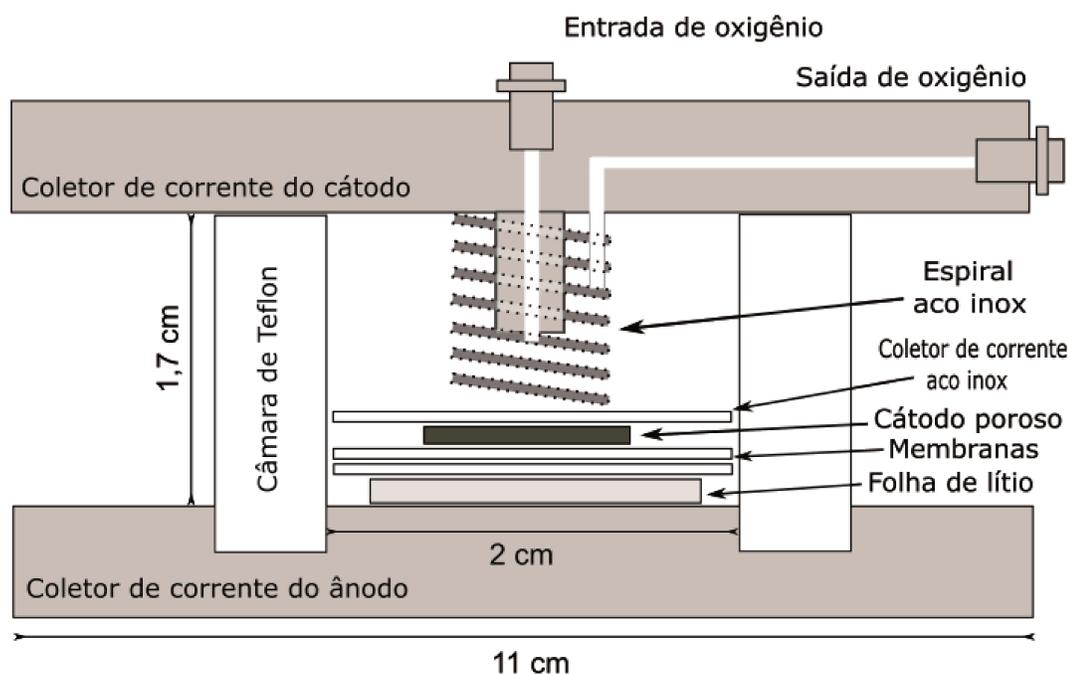


Figura 11: Configuração da célula lítio-O₂ utilizada. Adaptado de LU *et al.*, 2010b

Posiciona-se uma lâmina de lítio sobre o coletor de corrente de aço inox da célula; sobre essa lâmina adiciona-se 50 μ L de eletrólito. Posiciona-se então uma folha de filtro de fibra de vidro com 2 cm de diâmetro para evitar transporte convectivo do oxigênio até o lítio metálico e mais 50 μ L de eletrólito são adicionados sobre essa membrana separadora. O eletrodo difusor de ar confeccionado é posicionado sobre a membrana umedecida com o eletrólito. Por fim, posiciona-se uma tela de aço inox poroso sobre o eletrodo e então uma mola de aço inox.

Devido a sensibilidade do lítio metálico a montagem das células foram realizadas em uma *Glove-Box* (MBRAUN-LABstar Workstation), em atmosfera de argônio, evitando assim o contato com a umidade, oxigênio e nitrogênio. No interior da *Glove-Box* a atmosfera apresenta teores de água e oxigênio de, no máximo, 0,5 e 7,5 ppm, respectivamente. Após a montagem e inserção do eletrólito, as células foram vedadas, retiradas da câmara e testadas externamente.

4.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Após a montagem e devida vedação, um tempo de descanso de no mínimo 4 horas (conforme recomendado por trabalhos da literatura) foi aguardado antes de dar início aos ensaios eletroquímicos. As células foram testadas utilizando uma configuração de dois eletrodos, normalmente empregada para baterias, capacitores, resistores e células a combustível. Nessa configuração, o contra eletrodo foi conectado ao eletrodo de referência (que no sistema eletrolítico em questão é o Li/Li^+), que por sua vez foi conectado à célula. O outro terminal foi conectado à célula na região do eletrodo de trabalho. Uma vez conectadas ao potenciostato/galvanostato, as células foram cicladas sob pressão constante de O_2 (99,9%). Os ensaios eletroquímicos foram realizados galvanostaticamente com diferentes densidades de corrente (0,02, 0,05 e 0,1 mA cm^{-2}), com limites de potenciais inferiores de 2,0V e superiores de 4,5V, a uma pressão de oxigênio de 1,5 atm. Para avaliação do efeito da pressão no perfil eletroquímico da célula foram realizados ensaios também com pressões de 1 e 2 atm.

Os ensaios eletroquímicos tiveram como resposta a diferença de potencial em função do tempo de ciclagem da célula. A partir do tempo de ciclagem em cada ponto (h), da densidade de corrente empregada ($A \text{ cm}^{-2}$), da área do eletrodo (cm^2) e da massa de catalisador presente no eletrodo (g_c) foram calculados os valores de capacidade gravimétrica ($\text{mAh } g_c^{-1}$) de descarga e carga da célula. Com isso, foram obtidos os gráficos de potencial em função da capacidade.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Um microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS) da marca LEO ElectronMicroscopy/Oxford, modelo Leo 440i do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP) foi utilizado para a obtenção de micrografias e identificação dos elementos presentes nos eletrodos. Para as micrografias utilizou-se tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 200 pA, e para os espectros de raios X, tensão de 20 kV e corrente do feixe de 600 pA.

O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura baseia-se na utilização de um feixe de elétrons de diâmetro pequeno para explorar a superfície da amostra. Quando o feixe incide, uma parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação, onde os elétrons e ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens ou realizar as análises físico-químicas. O sinal de imagem é resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (KESTENBAC, 1994).

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é fundamentada na energia liberada pelos átomos quando excitados. Com a incidência de um feixe de elétrons sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos/íons que o constituem são excitados, passando então para um outro nível energético. Ao retornarem para a posição inicial, liberam a energia adquirida na excitação é emitida em um comprimento de onda específico para cada elemento no espectro de raios X. O EDS utiliza um detector instalado na câmara de vácuo do MEV, para medir essa energia, e determinar, no ponto de incidência do feixe, quais os elementos químicos presentes naquele ponto (KESTENBAC, 1994).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO E OPERAÇÃO DA CÉLULA

O potencial termodinâmico padrão de formação calculado do peróxido de lítio é 2,96 V. Esse potencial considera condições de crescimento dos cristais de Li_2O_2 em uma superfície de Li_2O_2 . Entretanto, o potencial de circuito aberto do sistema lítio- O_2 é o potencial de equilíbrio para a reação superficial $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ na superfície do carbono ativo e isso não é, necessariamente, o mesmo potencial padrão da formação do Li_2O_2 na superfície desse mesmo composto. O potencial de equilíbrio para a reação na superfície do carbono do eletrodo (OCP inicial) é então, muitas vezes, diferente dos 2,96 V definido pela termodinâmica da reação (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Além disso, essa diferença pode ser incrementada devido condições do sistema, uma vez que esse potencial é dado pela equação de *Nerst*, que soma ao potencial padrão o efeito da valência das espécies químicas envolvidas, a temperatura de operação do sistema e a concentração das espécies presentes.

O OCP prático de células lítio- O_2 é reportado como uma função do método de montagem, temperatura, condições de carga/descarga, exposição a diferentes pressões parciais de O_2 , variando de 2,8 a 3,3 V (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014), e esse valor é um importante parâmetro para definir a operação e o desempenho do sistema em estudo. Todas as células cicladas reportadas nesse trabalho nas seções seguintes indicam OCP dentro dessa faixa. O potencial da célula sofre uma queda no estágio inicial da descarga, de 0,3 a 0,7 V, atribuído a polarização do eletrodo.

Nos primeiros ensaios realizados nesse trabalho, uma membrana polimérica (Celgard®) foi empregada como separador entre ânodo e cátodo do sistema. Nas células montadas com essa membrana observou-se uma larga variação do OCP inicial, ou seja, ensaios empregando a mesma configuração, o mesmo tipo de eletrodo e as mesmas condições de ciclagem exibiram OCP diferentes. Além disso, mais de vinte células montadas com o separador polimérico acarretaram em um sistema curto-circuitado, indicando que esse tipo de membrana não é o ideal para o sistema lítio- O_2 .

Em seguida, as membranas poliméricas foram substituídas por filtros de fibra de vidro (Whatman®), cujo emprego como separador foi reportado em diversos trabalhos (BRYANTSEV et al., 2012; FREUNBERGER et al., 2011; GITTLESON et al., 2014). Esse material conferiu uma menor variabilidade no OCP inicial das células, promove um sistema mais reprodutível, e apresentou-se como um material interessante para o sistema lítio-ar do que a membrana polimérica. Diante disso, a membrana de fibra de vidro foi empregada nos ensaios subsequentes.

Na Figura 14 pode-se visualizar as diferenças de OCP quando empregados os dois diferentes tipos de eletrodo e membrana. A descrição do eletrodo utilizado na montagem de cada uma das células encontra-se na Tabela 2.

Tabela 3: Tipo de eletrodo empregado nas ciclagens dos ensaios preliminares

Montagem	Membrana	Tipo de eletrodo
1		Tecido condutivo
2		Tecido condutivo
3	Polimérica	Espuma de níquel
4	(Celgard®)	Tecido condutivo (carbono puro, sem platina)
5		Espuma de níquel
6		Tecido condutivo
7	Fibra de vidro	Espuma de níquel
8	(Whatman®)	Espuma de níquel
9		Tecido condutivo

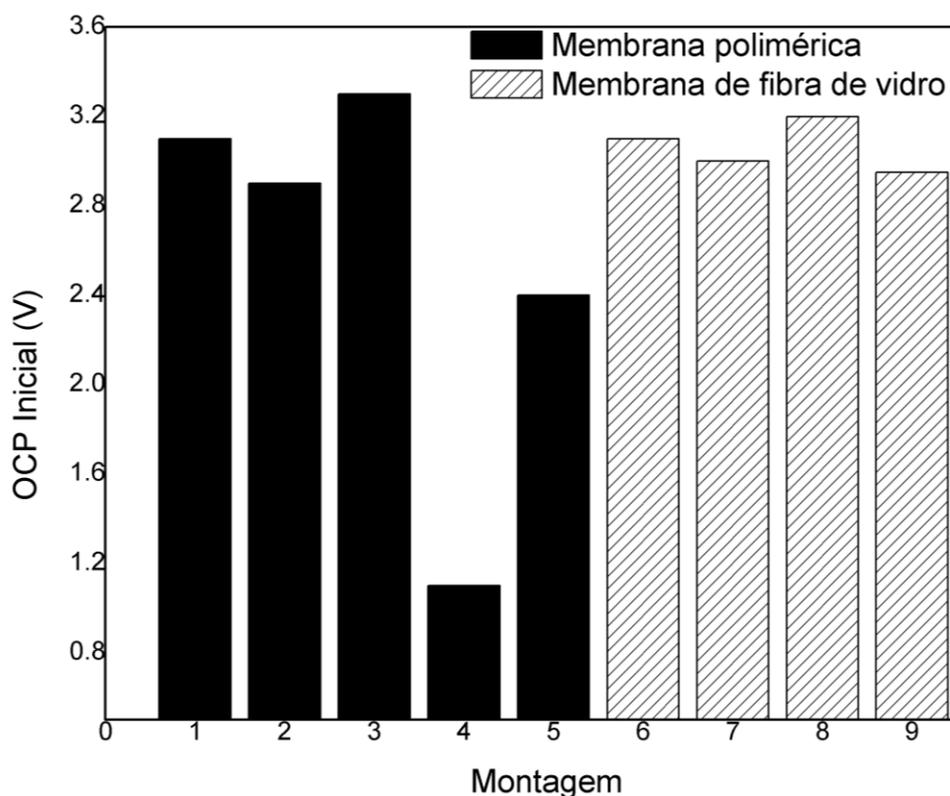


Figura 12: OCP inicial das células montadas com cada um dos eletrodos descritos

5.2. MORFOLOGIA, DESEMPENHO DOS ELETRODOS

Os eletrodos utilizados nos ensaios para avaliação da influência do tipo de material no desempenho da célula foram produzidos com cargas de carbono na faixa de $3,0 \pm 0,3 \text{ mg/cm}^2$, resultando em uma carga de platina de $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ (LU *et al.*, 2010b). Realizou-se ensaios de ciclagem com densidade de corrente de $0,0255 \text{ mA cm}^{-2}$ utilizando tanto o eletrodo de tecido condutivo quanto o de espuma de níquel. Conforme pode ser visualizado na Figura 15, o eletrodo de níquel oferece uma capacidade mais de duas vezes maior do que o primeiro.

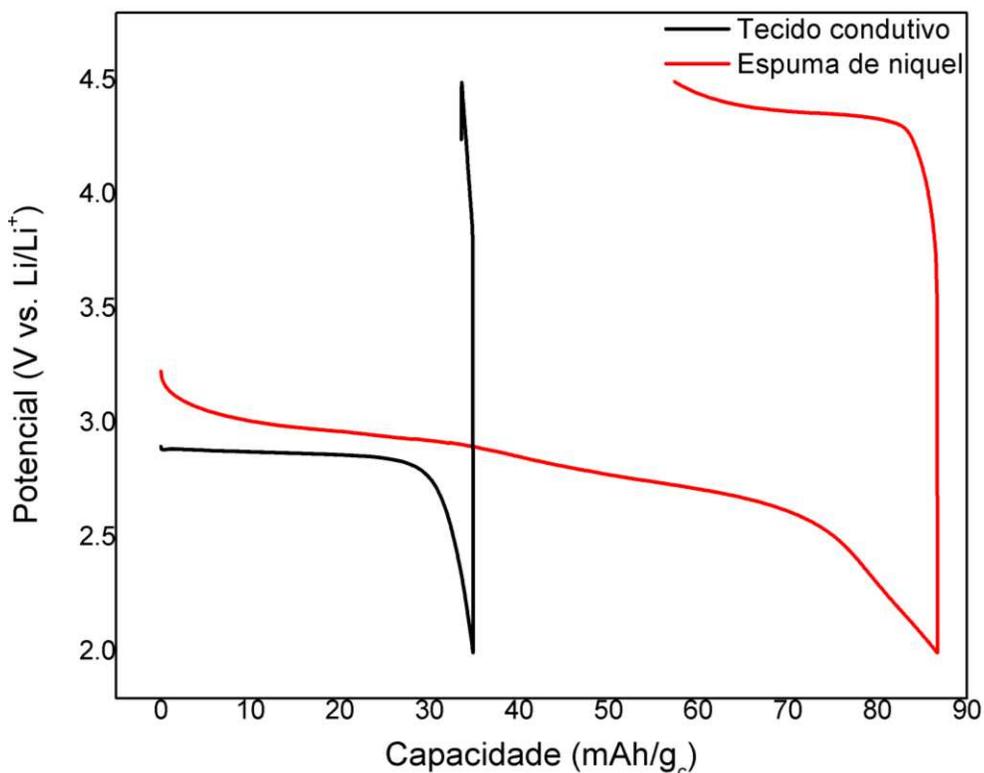


Figura 13: Capacidades de descarga dos eletrodos de tecido condutivo e espuma de níquel empregando densidade de corrente de $0,0255 \text{ mA cm}^{-2}$

Além da grande diferença na capacidade de descarga, pode-se observar também que quando utilizado o eletrodo de tecido condutivo, a capacidade de carga foi praticamente nula, enquanto o da espuma de níquel apresentou uma capacidade expressiva, indicando que o material metálico favoreceu também o processo de carga.

Imagens de MEV dos dois eletrodos recém preparados com ampliações de 300 vezes (Figura 16) foram utilizadas para ilustrar as diferentes morfologias da superfície dos mesmos. Comparando as imagens observou-se que o eletrodo de níquel apresenta grandes túneis interconectados por toda a sua profundidade, enquanto no de tecido condutivo não é possível visualizar essa estrutura em todo o volume, o que pode restringir o transporte de O_2 . Segundo Lin *et al.*, 2013, o fato de a espuma de níquel apresentar essa estrutura de rede tridimensional e poros facilita a difusão de oxigênio durante o processo de descarga e fornece um volume de espaços

vazios suficiente para a deposição dos produtos insolúveis da descarga, tornando-a um material bastante interessante para ser empregado como um eletrodo difusor de fluidos.

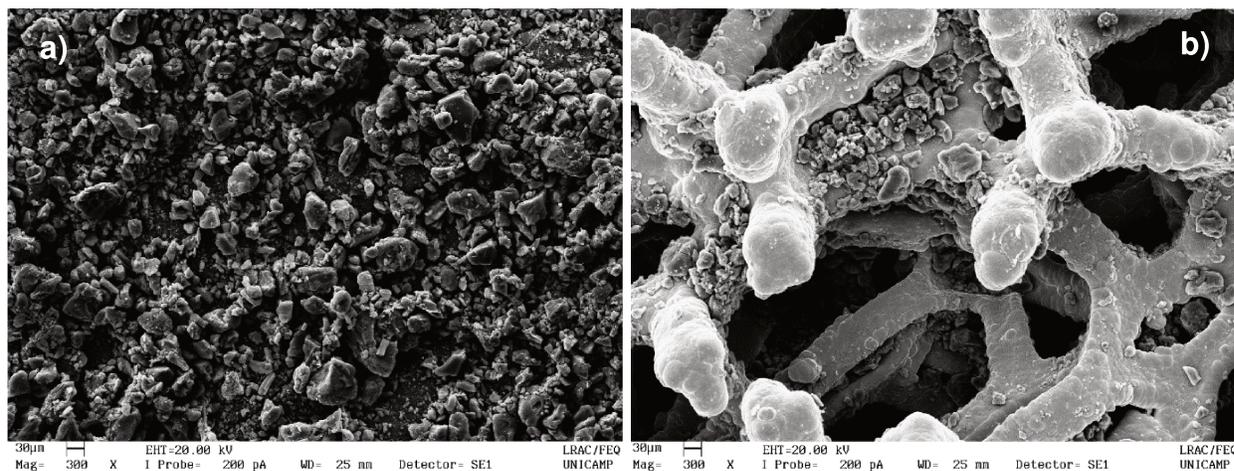


Figura 14: MEV dos eletrodos a) eletrodo de tecido b) eletrodo de níquel

Devido a essa expressiva diferença de desempenho dos dois eletrodos, todos os resultados reportados nesse trabalho deste ponto em diante foram obtidos empregando eletrodos de espuma de níquel na montagem das células.

A Figura 17 apresenta as micrografias com ampliações de 5000 vezes e espectros de raios X dos mesmos eletrodos da Figura 16 (recém preparados) que foram realizados para caracterizar a superfície. A região em destaque na imagem da Figura 17.a consiste no volume metálico de níquel do eletrodo. A partir da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (Figura 17.b) foi possível a análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes no substrato do eletrodo, confirmando a acentuada predominância do níquel nessa região. Já o destaque da Figura 17.c, que apresenta uma morfologia mais granular, corresponde a região ativa das nanopartículas de platina suportadas em carbono, elementos cuja presença pode ser claramente verificada na Figura 17.d, o espectro de raios x dessa região.

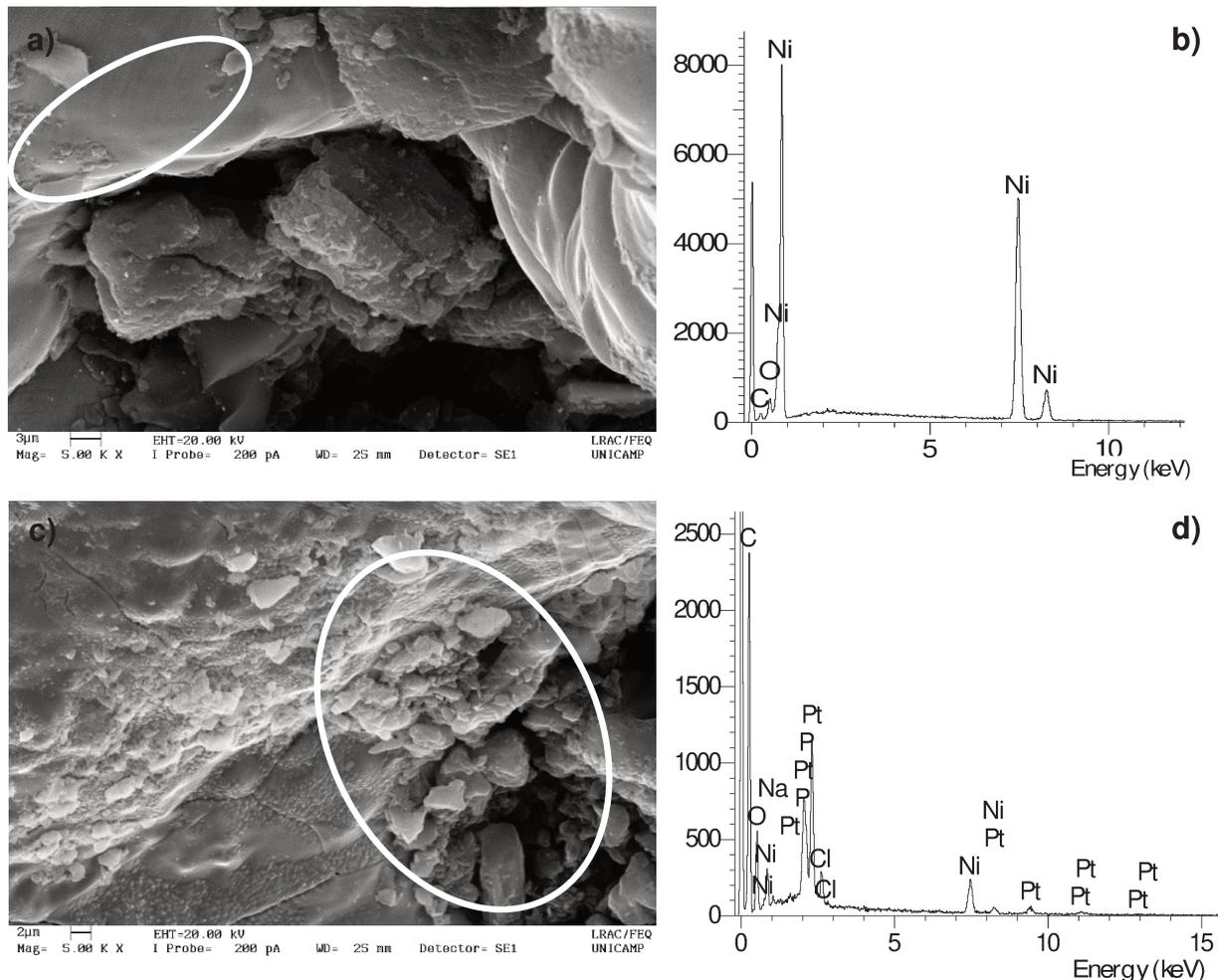


Figura 15: Análises de MEV/EDS dos eletrodos não empregados em ensaio de ciclagem. a) micrografia com ampliação de 5000x - região espuma de níquel b) espectro de raios x da região da micrografia a) c) micrografia com ampliação de 5000x - região nanopartículas de platina suportadas em carbono d) espectro de raios x da região da micrografia c)

A fim de identificar evidências da formação de espécies oxidadas de lítio foram realizadas análises de MEV/EDS de um eletrodo após apenas uma descarga (sem carga) em busca de quaisquer modificações na superfície em relação aos eletrodos não submetidos aos ensaios de ciclagem. Nessas análises, foi possível verificar a presença de formações com aspectos de lamelas (Figura 18a), que não foram identificadas nas micrografias dos eletrodos recém preparados. O espectro de raios x dessa região apresenta um pico de oxigênio que se destaca em relação aos observados nos espectros das Figuras 17b e d.

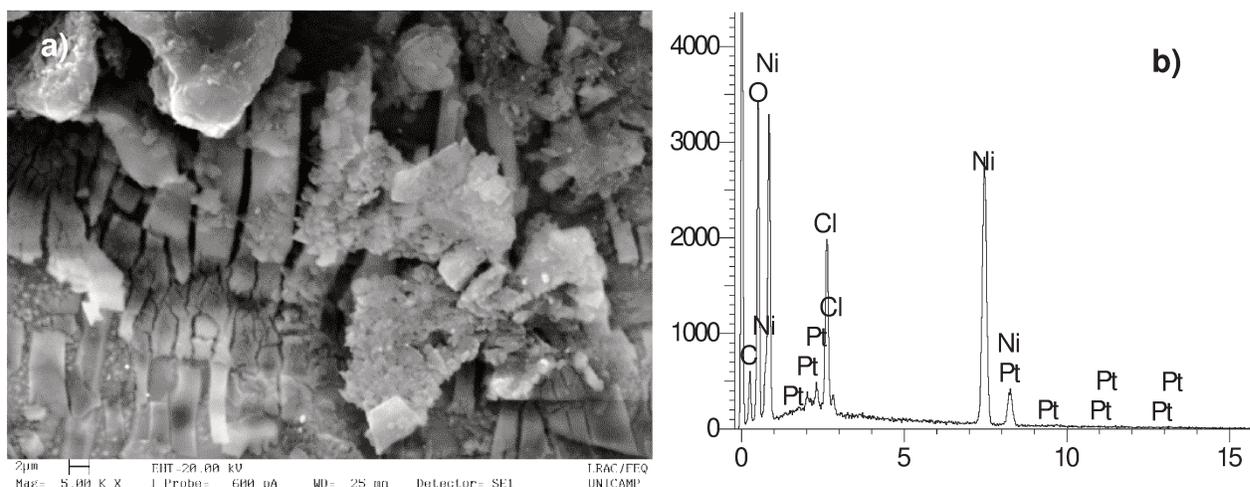


Figura 16: a) Micrografia da região com formação lamelar observada no eletrodo de Ni após uma descarga b) espectro de raios x da região da Figura 18 a)

O lítio, por ser um elemento muito pequeno, não pode ser identificado pelo detector EDS. Os elementos carbono e oxigênio não são adequadamente quantificados por essa técnica. Apesar disso, o fato desses picos substancialmente mais altos serem observados apenas nos espectros do eletrodo depois de uma descarga é um indicativo da formação de espécies oxidadas de lítio.

Utilizando também o DMSO como eletrólito, Thotiyl *et al.* (2013a) observaram que durante o processo de carga sob potenciais relativamente altos (acima de 3,5 V) o carbono do eletrodo decompõe-se, formando Li_2CO_3 . Sabe-se, entretanto, que o eletrodo da Figura 18 sofreu apenas uma descarga (sem carga) e por isso, não foi submetido a potenciais superiores a 3,5 V. Sendo assim, mesmo sabendo que com o EDS não é possível identificar com precisão as espécies presentes no eletrodo, os altos picos referentes ao oxigênio no espectro do eletrodo após a descarga é um indício da formação de Li_2O_2 , LiO_2 .

Outro resultado interessante é o fato de essas estruturas lamelares serem identificadas na superfície do níquel (conforme indicado pelo espectro da Figura 18.a) e não somente no catalisador. Esse resultado sugere uma possível atividade do níquel no processo de formação dos produtos de descarga.

5.3. EFEITO DA MASSA DE CATALISADOR NO ELETRODO NA CAPACIDADE DA CÉLULA

Definido o eletrodo que apresentou um maior desempenho, foram realizados ensaios para verificar o efeito da massa de catalisador no eletrodo sobre a capacidade da célula. Aplicando-se a mesma densidade de corrente ($0,0255 \text{ mA cm}^{-2}$) foi realizado um teste com uma carga de catalisador na espuma de níquel de $17,8 \text{ mg cm}^{-2}$, bastante superior à faixa de carga de $(3,0 \pm 0,3) \text{ mg cm}^{-2}$ empregada nos experimentos anteriores. Observou-se uma expressiva diminuição da capacidade da célula com o eletrodo com maior massa de catalisador, conforme indica a Figura 19.

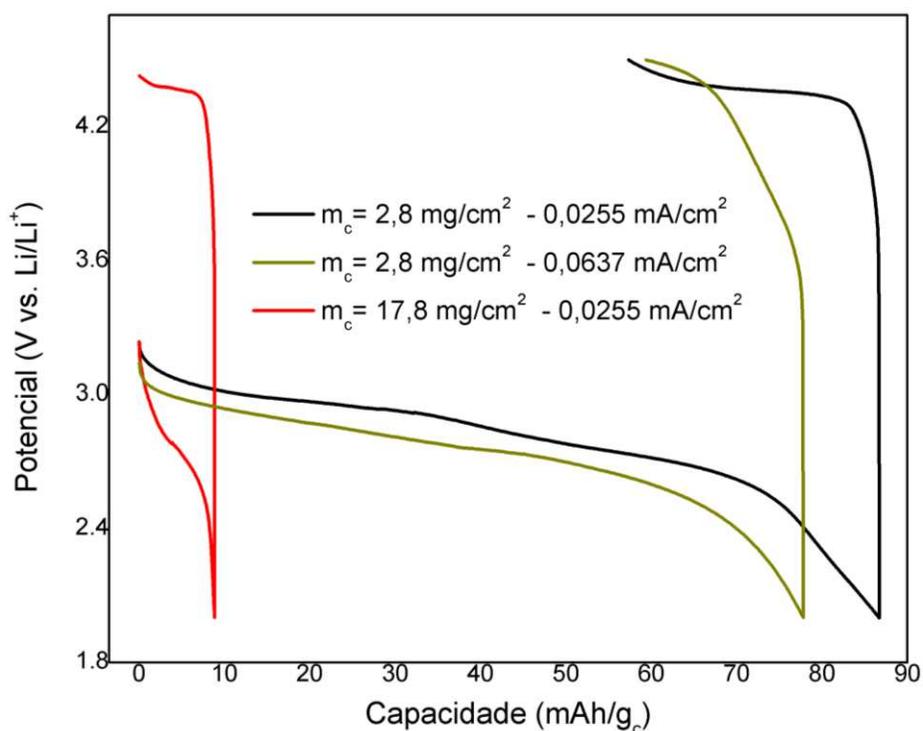


Figura 17: Curvas de carga/descarga utilizando eletrodos com duas massas diferentes de catalisador

Para verificar a existência de uma tendência nesse sentido, várias células foram descarregadas com diversas cargas de catalisador no eletrodo. A Figura 20 ilustra a capacidade de descarga da célula no primeiro ciclo com diferentes massas de catalisador.

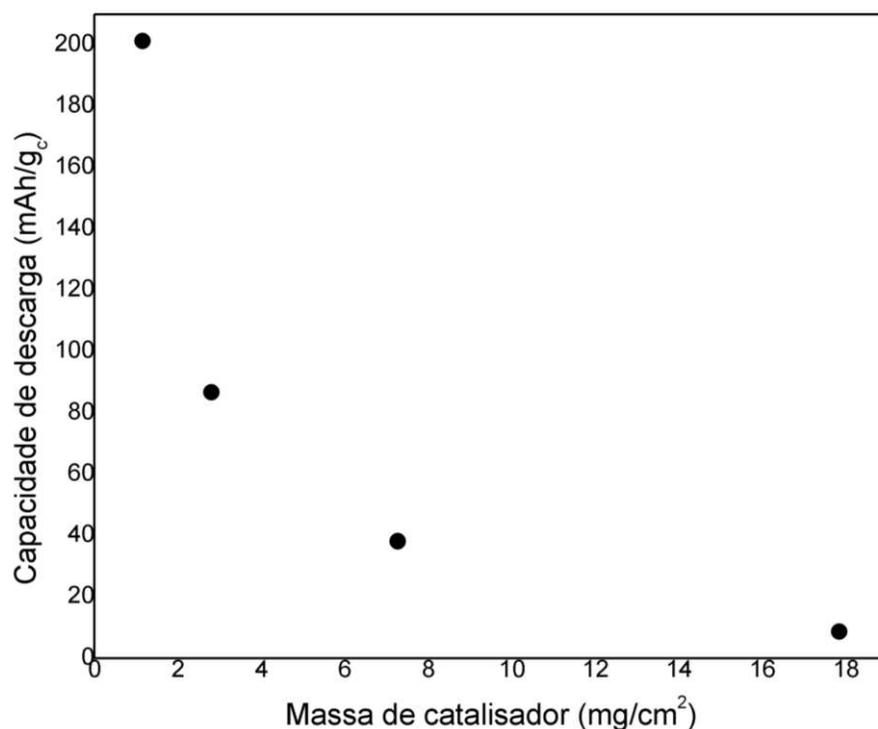


Figura 18: Efeito da massa de catalisador na capacidade de descarga da célula

Pode-se observar uma queda brusca na capacidade nos dois primeiros pontos do gráfico, que correspondem a eletrodos com 1,1 e 2,8 mg cm⁻² de catalisador, seguido de uma redução subsequente mais amena. O mesmo comportamento foi observado por Beattie e colaboradores (2009) e XIAO *et al.* (2010), que atribuem esse efeito a uma queda na porosidade do eletrodo, pois quando mais catalisador é impregnado na superfície da espuma metálica há menos espaços vazios na estrutura do eletrodo, dificultando a difusão do oxigênio. O eletrodo com 17,8 mg cm⁻² de catalisador era visualmente mais escuro que os demais eletrodos e encontrava-se saturado de carbono, reforçando a concepção de que massas mais elevadas acarretam na diminuição da porosidade do eletrodo. Além disso, se considerarmos a suposição de que o níquel apresenta uma certa atividade para a ocorrência da reação de descarga, um recobrimento excessivo dessa superfície metálica também contribuiria negativamente para o desempenho da descarga do sistema.

Diante disso, optou-se por realizar os experimentos subsequentes, utilizando uma massa de catalisador mais baixa. Os resultados reportados nas seções seguintes foram obtidos utilizando uma carga de catalisador na faixa de $(1,0 \pm 0,2)$ mg.

5.4. EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA NA CAPACIDADE DA CÉLULA

Aplicando densidades de corrente de $0,1274 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,0637 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,0255 \text{ mA cm}^{-2}$ ($35,68 \text{ mA g}_c^{-1}$, $17,84 \text{ mA g}_c^{-1}$ e $6,256 \text{ mA g}_c^{-1}$, respectivamente) os primeiros ciclos da célula apresentaram o comportamento mostrado na Figura 21.

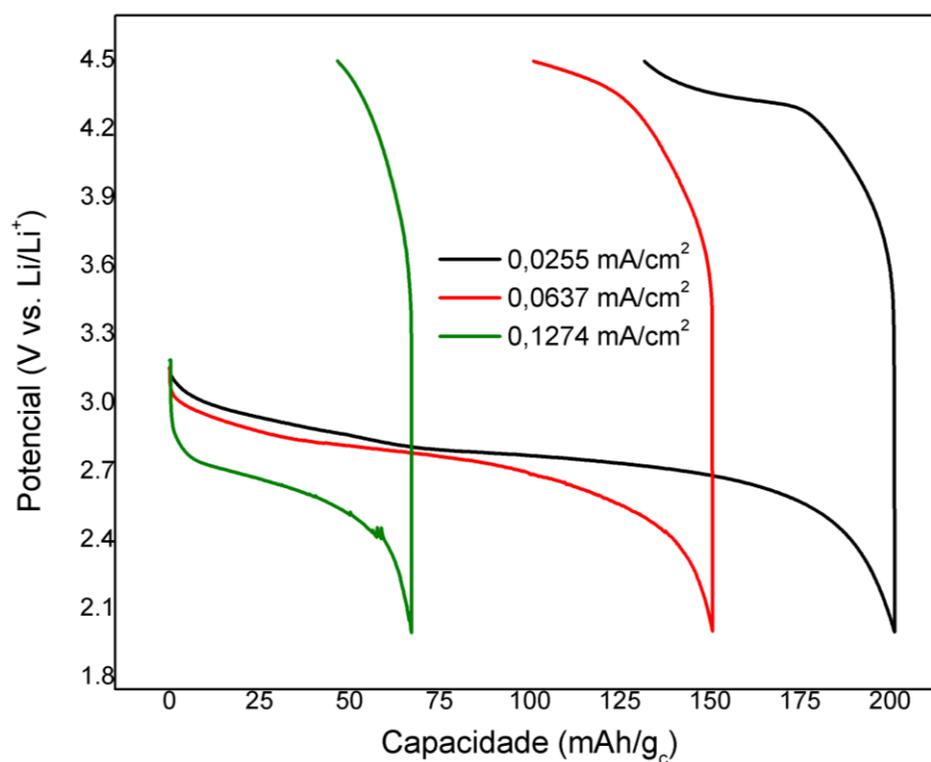


Figura 19: Primeiro ciclo descarga/carga com densidades de corrente de $0,1274$, $0,0637$ e $0,0255 \text{ mA/cm}^2$

Observa-se que o potencial do processo de descarga decresce com o aumento da densidade de corrente aplicada. Isso provavelmente é devido à resistência ao transporte de oxigênio nos poros do eletrodo preenchidos pelo eletrólito e pela resistência à difusão dos íons Li^+ através do filme líquido que envolve a fase sólida produzida pelos produtos da descarga (LU *et al.*, 2011). Além disso, a polarização eletroquímica torna-se muito mais significativa sob densidades de

corrente mais altas, resultando em uma rápida redução da capacidade de descarga (LIN *et al.*, 2013) e no abaixamento do platô de descarga, deslocando a curva do ciclo para baixo.

O efeito da densidade de corrente aplicada observado é consistente com o reportado por trabalhos da área (ABRAHAM E JIANG, 1996; GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; MITCHELL *et al.*, 2011), entretanto, os valores de capacidade obtidos foram mais baixos. A literatura aponta que a área superficial do carbono do eletrodo influencia no desempenho da célula, uma vez que uma área superficial maior significa que existem mais sítios ativos para a ocorrência das reações eletroquímicas. O material utilizado nesse trabalho consiste de nanopartículas de platina suportadas em carbono ativo, um material de alta área superficial. Entretanto, estudos detalhados acerca da relação entre a área superficial e a capacidade das células lítio-O₂ revelam que uma maior área superficial nem sempre proporciona uma maior capacidade. A capacidade de descarga é, na realidade, determinada pelo volume dos poros do carbono, especialmente a quantidade de mesoporos (KUBOKI *et al.*, 2005; XIAO *et al.*, 2010). XIAO *et al.*, (2010) por exemplo, mostraram que em uma atmosfera de 1 atm de oxigênio puro, utilizando o carbono do tipo Super P, com apenas 62 m² g⁻¹ de área superficial, a descarga apresentou uma capacidade de mais de 3,000 mAh g⁻¹. Na mesma atmosfera, empregando carbono ativado, que tem uma área superficial de 2100 m² g⁻¹, a descarga foi bastante inferior a obtida com o Super P, que tem um grande diâmetro de poro (50 nm).

A importância do volume do mesoporo do carbono nas células lítio-ar pode ser explicada por meio da cinética das reações de redução e evolução do oxigênio. Durante a descarga ocorre o transporte do oxigênio no eletrodo de carbono, seja por entre os túneis abertos na fase gasosa ou através do eletrólito, como oxigênio dissolvido (ZHANG; FOSTER; READ, 2010). Independente da rota de penetração do oxigênio, a formação efetiva do Li₂O₂ ocorre somente nas interfaces onde coexistem o eletrólito, o carbono e o oxigênio. Quanto mais regiões com essas três fases mais Li₂O₂, será produzido e então, maior a capacidade extraída da célula. Se o tamanho do poro é muito pequeno (na faixa dos microporos), as entradas dos microporos serão rapidamente obstruídas seja pelo eletrólito ou pelo Li₂O₂ entavando acessos futuros ao interior da superfície do carbono. Por outro lado, carbonos com poros grandes (na faixa dos macroporos) também não são apropriados para as células lítio-ar, porque esses poros são facilmente encharcados pelo eletrólito, reduzindo a formação das junções triplas (ZHENG *et al.*, 2011).

Outro fenômeno observado durante as ciclagens das células foi a redução da capacidade de descarga à medida que mais ciclos ocorriam. Uma redução na capacidade expressiva superior a 80% ocorreu a partir da primeira descarga para a segunda, nas ciclagens em todas as densidades de corrente testadas. Tal diminuição continuou à medida que ciclos sucessivos de descarga-carga transcorreram. A Figura 22 apresenta a capacidade de descarga dos cinco primeiros ciclos da célula sob densidade de corrente de $0,0637 \text{ mA cm}^{-2}$, e dos três primeiros ciclos sob densidade de corrente de $0,0255 \text{ mA cm}^{-2}$. Após o terceiro ciclo, a última célula já não apresentava capacidade de descarga.

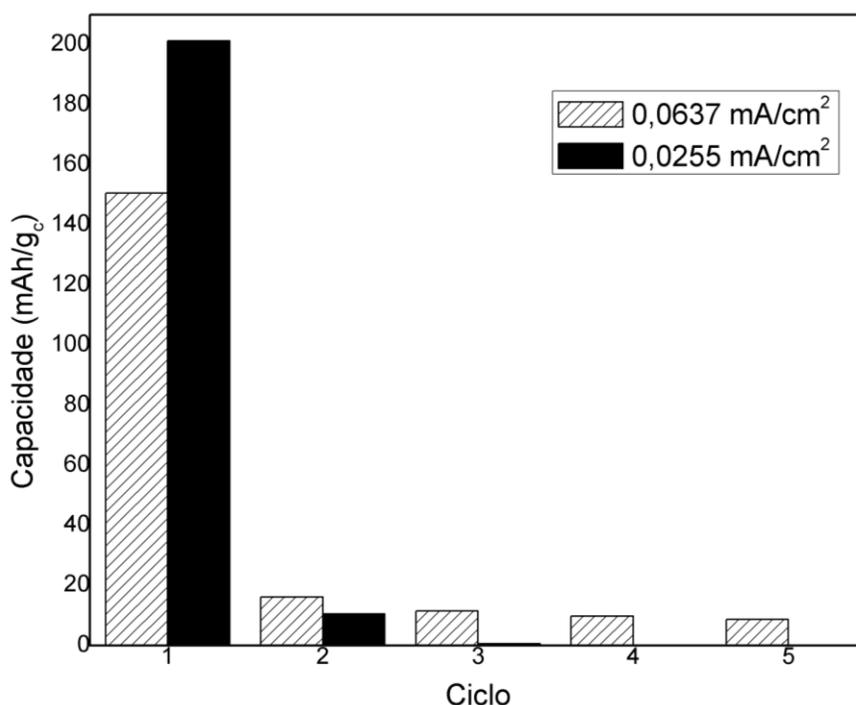


Figura 20: Perda de capacidade de descarga das células com o número de ciclos

Perda de capacidade de descarga é frequentemente reportada para esse tipo de eletrodo de O_2 (ABRAHAM; JIANG, 1996; DÉBART *et al.*, 2008; READ, 2002), o que sugere que esse é um fenômeno que independe do catalisador empregado. Analisando as curvas da Figura 21, uma polarização expressiva pode ser verificada ao final da descarga. Normalmente essa perda de carga é atribuída a uma formação extensiva de Li_2O_2 nos poros dificultando a recarga subsequente. Há evidências que indicam a limitação da extensão da descarga como uma forma de evitar a perda de

capacidade da célula. Dessa maneira evita-se a passivação dos produtos de descarga, diminuindo a polarização do eletrodo e também a perda de capacidade excessiva da célula (BEATTIE; MANOLESCU; BLAIR, 2009; DÉBART *et al.*, 2008).

Comparando a perda de capacidade das células avaliadas sob as diferentes densidades de corrente apresentadas (Figura 22), verificou-se que uma capacidade de descarga maior no primeiro ciclo significou uma perda de capacidade mais acentuada nos ciclos subsequentes, conforme já sugerido por alguns autores. Ainda que sob densidades de corrente mais altas a perda de capacidade dos ensaios realizados nesse trabalho tenha sido menos abrupta ela ainda foi maior do que o reportado na literatura. Acredita-se que isso seja decorrente da formação de subprodutos não desejados da reação de descarga. Se esses produtos não são decompostos durante o processo de carga, permanecem acumulados na matriz de carbono, entavando a descarga seguinte.

5.5. EFEITO DA PRESSÃO DE O₂ NA CAPACIDADE DA CÉLULA

Apesar de não ser um fenômeno muito estudado, a pressão de oxigênio tem uma forte influência no desempenho das baterias lítio-ar. Yang e Xia (2010) avaliaram pressões de oxigênio entre 1 e 10 atm e verificaram que em todas as taxas de descarga examinadas, a capacidade de descarga aumentou com o aumento da pressão de oxigênio, e que esse efeito é maior especialmente em uma taxa de descarga alta.

A pressão parcial de oxigênio é um parâmetro crítico no processo reacional que acontece na fase tripla, uma vez que a difusão do gás é favorecida por uma pressão mais alta do mesmo. Nesse trabalho foram realizados ensaios sob pressões de oxigênio de 1, 1,5 e 2 atm. A Figura 23 mostra os perfis de carga/descarga obtidos nessas três condições de pressão.

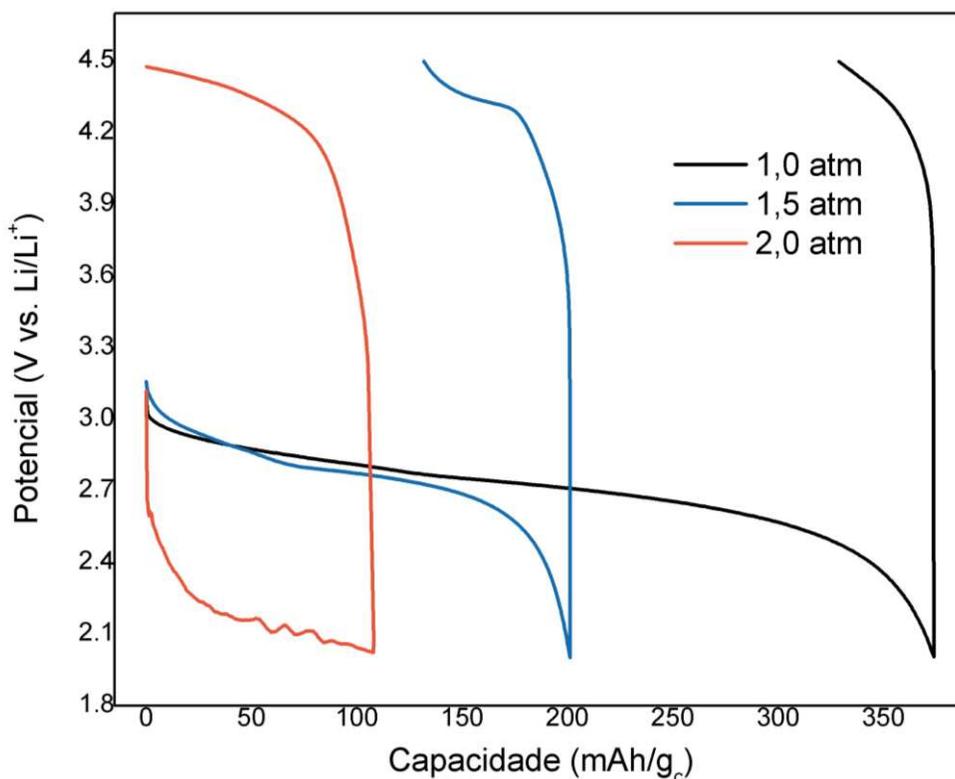


Figura 21: Curvas de carga/descarga de células sob 0,02 mA/cm² com diferentes pressões de O₂

O comportamento observado é exatamente o oposto do que é reportado na literatura (YANG; XIA, 2010). Considerando que a promoção de uma difusão de O₂ mais efetiva é o que eleva a capacidade de descarga sob pressões mais altas, esse comportamento é um indicativo de que algum processo ainda mais fundamental não esteja ocorrendo como esperado, competindo o efeito da difusão do oxigênio no sistema. A não formação efetiva da tripla fase reacional, por exemplo, poderia levar a um comportamento como o observado nesses ensaios. Um comportamento como esse não foi encontrado na literatura. Verifica-se também que houve uma polarização inicial bastante superior quando a célula é operada sob uma pressão mais elevada, um indicativo de uma maior resistência por parte do sistema.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho dá início a uma nova linha de pesquisa na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas e nesse sentido, teve um caráter exploratório do sistema lítio-O₂.

Dos dois tipos de membrana separadora que foram testados, a membrana constituída de um material polimérico (Cerlgard®) resultou em uma larga variação do OCP inicial das células, além de muitas vezes gerar um sistema curto-circuitado, indicando que esse tipo de membrana não é o ideal para o sistema lítio-ar. Já o filtro de fibra de vidro (Whatman®) forneceu células com uma menor variabilidade de OCP, que permaneceu dentro da faixa apontada pela literatura como característico, conferindo uma maior estabilidade ao sistema.

Dentre os tipos de eletrodos testados, o tecido condutivo e a espuma de níquel, o último apresentou um desempenho superior em relação ao primeiro, com capacidades mais do que duas vezes maiores. Essa diferença se deve, possivelmente, à estrutura tridimensional e poros da espuma que facilitam a difusão de oxigênio durante o processo de descarga e fornece uma condição satisfatória para a deposição dos produtos insolúveis da descarga.

A massa de catalisador depositada no eletrodo apresentou-se como um parâmetro de forte influência sobre a capacidade de descarga do sistema, sendo que quanto mais baixa a massa, maiores os valores de capacidade obtidos, uma vez que ocorre uma diminuição porosidade do eletrodo quando mais catalisador é impregnado na superfície, gerando menos espaços vazios na estrutura do eletrodo.

Em condições específicas de operação, quando empregado um solvente aprótico, espera-se que o sistema lítio-O₂ tenha o Li₂O₂ como principal produto formado. Resultados de baixa capacidade de descarga, a perda abrupta de capacidade e o efeito da pressão de O₂ no sistema são indicativos de que reações paralelas indesejáveis estejam ocorrendo. Ainda assim os resultados de EDS forneceram indícios de formação do peróxido de lítio.

Os resultados revelam a complexidade dos processos envolvidos no sistema lítio-ar e destacam o vasto espaço para a continuidade dos estudos nessa nova linha de pesquisa que se inicia.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar a caracterização dos produtos da reação de descarga utilizando técnicas mais adequadas como o XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) e FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier).
2. Construção de uma célula para caracterização *in-situ* dos processos que ocorrem durante a carga e a descarga da bateria pela técnica de difração de raios-X.
3. Estudar o desempenho do sistema empregando outros catalisadores, como os óxidos de metais de transição e outros metais nobres, como paládio e ouro.
4. Estudar o desempenho do sistema empregando um eletrodo de espuma de níquel impregnado com óxido de grafeno reduzido pela técnica LbL (*layer-by-layer*). Segundo Miyazaki (2014) o filme de óxido apresenta baixa resistência e grande área acessível para reação, tornando-se promissor como eletrodo ideal em capacitores eletroquímicos.
5. Realizar os ensaios utilizando ar sintético como fonte de O₂, em substituição ao oxigênio puro utilizado nesse trabalho.
6. Estudar a viabilidade de utilizar as ligas metálicas produzidas por eletrodeposição no Laboratório de Processos Eletroquímicos e Anticorrosão (LabPEA) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, K. M.; JIANG, Z. A Polymer Electrolyte – Based Rechargeable Lithium / Oxygen Battery TECHNICAL PAPERS ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium/Oxygen Battery. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 1–5, 1996.

AURBACH, D.; DAROUX, M.; FAGUY, P.; YEAGER, E. The electrochemistry of noble metal electrodes in aprotic organic solvents containing lithium salts. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 297, n. 1, p. 225–244, 1991.

BEATTIE, S. D.; MANOLESCU, D. M.; BLAIR, S. L. High-Capacity Lithium–Air Cathodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. A44-A47, 2009.

BRUCE, P. G.; FREUNBERGER, S.A.; HARDWICK, L.J.; TARASCON, J. M. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. **Nature Materials**, v. 11, n. 2, p. 172–172, 2011.

BRYANTSEV, V. S.; UDDIN, J.; GIORDANI, V.; WALKER, W.; ADDISON, D.; CHASE, G. V. The Identification of Stable Solvents for Nonaqueous Rechargeable Li-Air Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 1, p. A160–A171, 2012.

DÉBART, A; BAO, J.; ARMSTRONG, G.; BRUCE, P.G. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 174, n. 2, p. 1177–1182, 2007.

DÉBART, A, PATERSON, A. J., BAO, J., BRUCE, P.G. α -MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, v 47, n. 24, p. 4521–4524, 2008.

EDENHOFER, O., PICHS-MADRUGA, R., SOKONA, Y., FARAHANI, E., KADNER, S., SEYBOTH, K., ADLER, A., BAUM, I., BRUNNER, S., EICKEMEIER, P., KRIEMANN, B., SAVOLAINEN, J., SCHLÖMER, S., VON STECHOW, C., ZWICKEL, T., MINX, J. C. **IPCC, 2014: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

EPE. Demanda de Energia 2050. p. 1–232, 2014.

FERNANDES, V. C.; CUNHA, E. F.; BONIFÁCIO, R. N.; DRESCH, M. A.; DOUBEK, G.; SANTIAGO, E. I.; LINARDI, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 775–779, 2012.

FREUNBERGER, S. A.; CHEN, Y.C.; DREWETT, N.E.; HARDWICK, L.J.; BARDÉ, F.; BRUCE, P.G. The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 37, p. 8609–8613, 2011.

GALLANT, B. M.; KWABI, D. G.; MITCHELL, R. R.; ZHOU, J.; THOMPSON, C. V.; SHAO-HORN, Y. Influence of Li_2O_2 morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 8, p. 2518–2528, 2013.

GIRISHKUMAR, G.; MCCLOSKEY, B.; LUNTZ, A. C.; SWANSON, S.; WILCKE, W. Lithium-air battery: promise and Challenges. **Journal of physical chemistry letters**, v. 1, n. 14, p. 2193–2203, 2010.

GITTLESON, F. S.; SEKOL, R. C.; DOUBEK, G.; LINARDI, M.; TAYLOR, A. D. Catalyst and electrolyte synergy in $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries. **Physical chemistry chemical physics**, v. 16, n. 7, p. 3230–3237, 2014.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London, UK: Academic Press, 1982.

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

JUNG, H.-G.; HASSOUN, J.; PARK, J.-B.; SUN, Y.-K.; SCROSATI, B. An improved high-performance lithium-air battery. **Nature chemistry**, v. 4, n. 7, p. 579–85, 2012.

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. Microscopia eletrônica transmissão e varredura. São Paulo: ABM, 1994.

KUBOKI, T.; OKUYAMA, T.; OHSAKI, T.; TAMAKI, N. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 146, n. 1–2, p. 766–769, 2005.

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.

LIN, X.; LU, X.; HUANG, T.; LIU, Z.; YU, A. Binder-free nitrogen-doped carbon nanotubes electrodes for lithium-oxygen batteries. **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 855–859, 2013.

LINARDI, M.; BONIFÁCIO, R.N.; SANTIAGO, E.I.; DRESCH, M.A.; DOUBEK, G, inventores; Comissão Nacional de Energia Nuclear, cessionário. Composto para preparo de eletrodos difusores de fluidos. Brasil patente PI 1106529-0 A2. 18 de agosto, 2015.

LITTAUER, E. L.; TSAI, K. C. Anodic Behavior of Lithium in Aqueous Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 123, n. 6, p. 771-776, 1976.

LU, Y.-C.; XU, Z.; GASTEIGER, H. A.; CHEN, S.; HAMAD-CHIFFERLI, K.; SHAO-HORN, Y. Platinum-gold nanoparticles: A highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 35, p. 12170–12171, 2010a.

LU, Y.-C.; GASTEIGER, H. A.; CRUMLIN, E.; MCGUIRE JR. R.; SHAO-HORN, Y. Electrocatalytic Activity Studies of Select Metal Surfaces and Implications in Li-Air Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 9, p. A1016-A1025, 2010b.

LU, Y.-C.; GASTEIGER, H. A.; PARENT, M. C.; CHILOYAN, V.; SHAO-HORN, Y. The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li–Oxygen Batteries. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n. 6, p. A69-A72, 2010c.

MCCLOSKEY, B. D.; BETHUNE, D. S.; SHELBY, R. M.; MORI, T.; SCHEFFLER, R.; SPEIDEL, A.; SHERWOOD, M.; LUNTZ, A. C. Limitations in Rechargeability of Li-O₂ Batteries and Possible Origins. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, p. 3043–3047, 2012.

MITCHELL, R. R.; GALLANT, B. M.; THOMPSON, C. V.; SHAO-HORN, Y. All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li–O₂ batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 2952-2958, 2011.

MITCHELL, R. R.; GALLANT, B. M.; THOMPSON, C. V.; SHAO-HORN, Y. Mechanisms of Morphological Evolution of Li₂O₂. Particles during Electrochemical Growth. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 7, p. 1060–1064, 2013.

MIYAZAKI, C. M. **Fabricação de Filmes Ultrafinos Automontados para Aplicações em Células a Combustível**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências, UNESP, Sorocaba-SP, 2014.

MIZUNO, F.; NAKANISHI, S.; SHIRASAWA, A.; TAKECHI, K.; SHIGA, T.; NISHIKOORI, H.; IBA, H. Design of Non-aqueous Liquid Electrolytes for Rechargeable Li-O₂ Batteries. **Electrochemistry**, v. 79, n. 11, p. 876–881, 2011.

NISSAN. **Novo Nissan Leaf**. Disponível em: <<http://www.nissan.pt/PT/pt/vehicle/electric-vehicles/leaf/charging-and-battery/range.html>>. Acesso em: 6 jun. 2016.

PARK, M.; SUN, H.; LEE, H.; LEE, J.; CHO, J. Lithium-Air Batteries: Survey on the Current Status and Perspectives Towards Automotive Applications from a Battery Industry Standpoint. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 7, p. 780–800, 2012.

PENG, Z.; FREUNBERGER, S. A.; CHEN, Y.; BRUCE, P. G. A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery. **Science**, v. 337, n. 6094, p. 563–566, 2012.

READ, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 9, p. A1190–A1195, 2002.

SHAO, Y.; PARK, S.; ZHANG, J. G.; WANG, Y.; LIU, J.. Electrocatalysts for nonaqueous lithium-air batteries: Status, challenges, and perspective. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 844–857, 2012.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo, SP: EDUSP, 1998.

THAPA, A. K.; ISHIHARA, T. Mesoporous α -MnO₂/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium–air battery. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 16, p. 7016–7020, 2011.

THOTIYL, M. M. O.; FREUNGERGER, S. A.; PENG, Z.; CHEN, Y.; LIU, Z.; BRUCE, P. G. A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery. **Nature materials**, v. 12, n. September, p. 1050–6, 2013a.

THOTIYL, M. M.O.; REUNGERGER, S. A.; PENG, Z.; BRUCE, P. G. . The carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 1, p. 494–500, 2013b.

TOYOTA. **Prius Plug-in**. Disponível em: <<https://www.toyota.pt/new-cars/prius-plugin/index.json>>. Acesso em: 6 jun. 2016.

TRAN, C.; YANG, X.-Q.; QU, D. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 7, p. 2057–2063, 2010.

VISCO, S. J.; KATZ, B.D.; NIMON, Y.S.; DE JONGHE, L. C., inventores; Polyplus Battery Company, cessionário. Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture. EUA patente US7282295 B2. 16 de outubro, 2007.

VISWANATHAN, V.; NORSKOV, J. K.; SPEIDEL, A.; GOWDALL, S.; LUNTZ, A. C. Li – O₂ Kinetic Overpotentials: Tafel Plots from Experiment and First-Principles Theory. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, p. 556-560, 2013.

WAGNER, F. T.; LAKSHMANAN, B.; MATHIAS, M. F. Electrochemistry and the Future of the Automobile. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 14, p. 2204–2219, 2010.

WANG, M. The Greenhouse Gases, Regulated Emissions and Energy Use in Transportation (GREET) Model Version 1.5. **Environmental Protection**, p. 1–8, 1999.

XIAO, J.; WANG, D.; XU, W.; WANG, D.; WILLIFORD, R. F.; LIU, J.; ZHANG, J.-G. Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 4, p. A487-A492, 2010.

XU, D.; WANG, Z.-L.; XU, J.-J.; ZHANG, L.-L.; ZHANG, X.-B. Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable Li–O₂ batteries. **Chemical Communications**, v. 48, p. 6948-6950, 2012.

XU, Y.; SHELTON, W. A. Oxygen Reduction by Lithium on Model Carbon and Oxidized Carbon Structures. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 10, p. A1177-A1184, 2011.

YOUNESI, S. R.; URBONAITE, S.; BJOREFORS, F.; EDSTROM, K. Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium–oxygen battery. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9835–9838, 2011.

ZHANG, D.; LI, R.; HUANG, T.; YU, A. Novel composite polymer electrolyte for lithium-air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1202–1206, 2010.

ZHANG, J.; XU, W.; LIU, W. Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithium-air batteries in ambient air. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7438–7444, 2010.

ZHANG, S. S.; FOSTER, D.; READ, J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1235–1240, 2010.

ZHENG, J. P.; ANDREI, P.; HENDRICKSON, M.; PLICHTA, E. J. The Theoretical Energy Densities of Dual-Electrolytes Rechargeable Li-Air and Li-Air Flow Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 1, p. A43-A46, 2011.