



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

LORRANE CRISTINA CARDOZO BONFIM OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PARA A CRIAÇÃO DE ELETRODOS DE
MNO₂ SOBRE ESPUMA DE NI APLICADOS A BATERIAS DE LI-O₂**

CAMPINAS

2018

LORRANE CRISTINA CARDOZO BONFIM OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PARA A CRIAÇÃO DE ELETRODOS DE
MNO₂ SOBRE ESPUMA DE NI APLICADOS A BATERIAS DE LI-O₂**

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

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Doubek.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA LORRANE
CRISTINA CARDOZO BONFIM OLIVEIRA E
ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO
DOUBEK

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P-8

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

OL4a Oliveira, Lorrane Cristina Cardozo Bonfim, 1992-
Avaliação de parâmetros para a criação de eletrodos de MnO₂ sobre
espuma de Ni aplicados a baterias de Li-O₂ / Lorrane Cristina Cardozo Bonfim
Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

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

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

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of parameters for the development of MnO₂ electrodes
on Ni foam applied to Li-O₂ batteries

Palavras-chave em inglês:

Manganese oxide

Foam

Batteries

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Doubek [Orientador]

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Hudson Giovani Zanin

Data de defesa: 22-02-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Lorrane Cristina Cardozo Bonfim Oliveira e aprovada em 22 de fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Gustavo Doubek – Orientador

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto – FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin – FEEC/UNICAMP

A Ata da Defesa com as assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades que surgiram e me trouxeram até aqui. O caminho foi mais difícil do que o esperado, mas no final das contas as coisas aconteceram na hora certa e da melhor maneira que poderiam ocorrer.

À minha mãe, Silvana, por toda a positividade, orações e torcidas enviadas a mim diariamente. Com você a vida é mais leve e feliz!

À minha irmã, Luiza, que me alegra e me leva para mundos fantásticos todas às vezes que conversamos. A criança que habita em mim floresce todo dia mais por você.

À minha família, em especial aos meus tios Florisvaldo e Vânia, por todo carinho e apoio recebidos. Estou com saudades e espero ver vocês em breve.

À minha prima Glícia, que tem o superpoder da presença, não importa a distância ou o tempo ruim, o seu jeitinho doce alegra a qualquer pessoa.

À Sandra, que com muita prontidão, paciência e amizade me acolheu em chegada a Campinas.

À família Benevides, que com muito carinho me adotou rs. Minha vida campinense não seria a mesma sem a presença de vocês.

Aos meus amigos mestrados, Raiza, Larissa, Luiz e Flávio, sem vocês não teria sido tão divertido.

À Bruna, por tudo! Tudo mesmo! Tenho te acompanhado há pelo menos 6 anos e espero que nossos caminhos continuem se encontrando.

À Leticia por ser essa pessoa tão companheira, e que parece que eu conheço há tanto tempo. Espero que possamos continuar trabalhando junto neste ambiente amigável e descontraído que temos.

À Thayane que tanto me salvou no mestrado, compartilhando conhecimentos e colocando a mão na massa para me auxiliar.

À Adriana, você foi um presente que 2017 me trouxe. Espero partilhar muitos momentos com você e sua família.

Aos colegas do LabPEA, que foram muito atenciosos e receptivos compartilhando seu ambiente de trabalho e conhecimentos que me ajudaram tanto nesta caminhada.

Ao Professor Gustavo, por todas as dicas, ensinamentos, paciência e apoio. Tenho muita confiança e admiração pelo seu trabalho.

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

À CAPES pelo apoio financeiro.

"Já fui acometida pelo cansaço que desencoraja os sonhadores. Mas sou movida por uma teimosia e uma vontade de realizar que me põem de pé todas as manhãs. As inseguranças podem até me fazer visita, mas não têm morada aqui. Elas não prendem meus passos".

(Yohana Sanfer)

RESUMO

O aumento da liberação de quantidades significativas dos gases do efeito estufa, principalmente do dióxido de carbono tem acelerado os efeitos das mudanças climáticas. De modo geral, os combustíveis fósseis e seus derivados são as principais fontes energéticas mundiais que contribuem diretamente com esta realidade. A principal alternativa para a redução do efeito estufa seria o investimento em fontes alternativas de energia, equipamentos de armazenamento de energia e veículos elétricos. O desenvolvimento de veículos elétricos está associado ao desenvolvimento das baterias, quanto maior a capacidade de armazenamento de energia das baterias, maior a quilometragem alcançada pelo o carro elétrico. Desta forma, as baterias de Li-O₂ são consideradas promessas para o desenvolvimento dos carros elétricos, pois apresentam uma densidade de energia 2-3 vezes maior do que as baterias Li- íon e, além disso, este valor é comparável a densidade de energia da gasolina. Muitos são os desafios relacionados ao desenvolvimento desta tecnologia, que tem atraído a atenção de empresas e pesquisadores no mundo todo. Esta pesquisa visa à elaboração do eletrodo de óxido de manganês de baixo custo depositado sobre a espuma de níquel e o estudo de variáveis de construção, como velocidade e intervalo de varredura e tempo de eletrodeposição no desempenho da célula de Li-O₂. A eletrodeposição ocorreu por meio da combinação de duas técnicas eletroquímicas, voltametria cíclica seguida de potencial constante, com a presença ou não de agitação do banho eletrolítico. Desta combinação surgiram grupos de eletrodos distintos os quais foram submetidos aos testes de ciclagem na célula de Li-O₂ nas condições de pressão de 1,5 atm, temperatura ambiente, e na faixa de potencial 2,2 – 4 V, alterando a corrente em 20 e 50 μ A. Foram utilizadas duas espumas de Ni, ES₁ e ES₂, com diferentes porosidades. Contudo esta mudança na utilização das espumas prejudicou o desempenho do sistema, e a capacidade máxima atingida pelo sistema de Li-O₂, empregando ES₂ foi de 38 mAh/gc, enquanto que ao utilizar ES₁ o sistema conseguiu atingir 233,4 mAh/gc, valor este superior ao reportado para as baterias de Li-ion tradicionais.

Palavras-chave: Óxido de Manganês, Espuma de Ni, Baterias de Li-O₂

ABSTRACT

The increasing release of significant amounts of greenhouse gases, mainly carbon dioxide has been accelerating the effects of climate change. Generally, fossil fuels and their derivatives are the main energy sources worldwide contributing directly to this reality. The principal alternative to reducing the greenhouse effect would be the investment in alternative energy sources, energy storage equipment and electric vehicles. The development of electric cars is associated with the development of batteries, the greater the energy storage capacity of the batteries, the greater the range achieved by the electric car. In this scenario, Li-O₂ batteries is an interesting alternative for the development of electric cars, as they offer an energy density 2-3 times higher than Li-ion batteries, reaching a value comparable to the energy density of gasoline. There are many challenges related to the development of this technology, which has attracted the attention of companies and researchers worldwide. The aim of this study is the elaboration of the low-cost manganese oxide electrode deposited on the nickel foam and the study of construction variables such as speed and scanning interval and time of electrodeposition in the performance of the Li-O₂ cell. The electrodeposition process combined two electrochemical techniques, cyclic voltammetry followed by constant potential, with or without stirring of the catalytic bath. From this combination, different groups of electrodes appeared which were submitted to cycling tests in the Li-O₂ cell under the pressure conditions, 1.5 atm, at room temperature, and at the potential range of 2.2-4 V, varying only the current density, 20 and 50 μ A. Two nickel foams, ES₁ and ES₂, with different porosities were used. However, this change in the use of the foam impaired system performance, and the maximum capacity achieved by the Li-O₂ system using ES₂ was 38 mAh/gc while using the ES₁, the system was able to achieve 233, 4 mAh/gc, this value is higher than that reported in traditional Li-ion batteries.

Keywords: Manganese Oxide, Ni Foam, Li-O₂ Batteries

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Funcionamento da bateria de Li-Ar. Adaptado de GIRISHKUMAR <i>et al.</i> , 2010.....	23
Figura 2. Mecanismo de reação. Adaptado de Aurbach et al 2016.....	25
Figura 3. Formação do produto de descarga. Adaptado de GIRISHKUMAR <i>et al.</i> , 2010.....	32
Figura 4. Diferentes correntes aplicadas na célula de Li-Ar. Adaptado de GIRISHKUMAR et al., 2010	36
Figura 5. Camada passivadora no ânodo de lítio. Adaptado de YOUNESI <i>et al.</i> , 2015.....	38
Figura 6. Espuma de Níquel, eletrodo e haste.	42
Figura 7. Célula Eletroquímica. De Cremasco, 2017.....	44
Figura 8. MEV da espuma de Ni, Sigma-Aldrich, ES ₁	47
Figura 9. Influência do tipo de limpeza na espuma de Ni. Em (a) HCl (b) Defeitos gerados por (a); (c) 0,1 M HCl (d) Defeitos gerados por (c)	49
Figura 10. Influência do tipo de limpeza na espuma de Ni.	50
Figura 11. Análise da composição mássica dos elementos presentes na espuma de Ni com tratamento ácido/básico.	51
Figura 12. Característica dos eletrodos após o processo de eletrodeposição..	53
Figura 13. Características de recobrimento dos eletrodos ciclados na célula de Li-O ₂ . E1 e E2 se encontram em janela reduzida de potencial e em velocidade de varredura baixa e alta, respectivamente.	54
Figura 14. EDS dos eletrodos ciclados na bateria de Li-O ₂ . E1 e E2 se encontram em janela reduzida de potencial e em velocidade de varredura baixa e alta, respectivamente.....	56
Figura 15. Identificação do Mn através do DRX.....	58
Figura 16. Representação da capacidade e número de ciclos dos eletrodos E1 – E6.....	59
Figura 17. Espuma de Ni. (a) e (b) representam a ES ₂ ; (c) e (d) representam a ES ₁	65
Figura 18. Representação do processo de eletrodeposição em diferentes espumas. (a) ES ₂ e (b) ES ₁ . As cores azul, verde e vermelha representam respectivamente, o O ₂ , Mn e Ni.....	66
Figura 19. MEV dos eletrodos E11 _{DR} , representado por (a) e (b), e E14 _{DR} , representado por (c) e (d) após a ciclagem na bateria.....	71
Figura 20. MEV dos eletrodos E17 _{DR} , representado por (a) e (b), e E21 _{DR} , representado por (c) e (d) após a ciclagem na bateria	72
Figura 21. Comparando os eletrodos que apresentaram os melhores desempenhos na célula de Li-O ₂	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mecanismos para a descarga	24
Tabela 2. Mecanismo para a carga	24
Tabela 3. Eletrodos com diferentes faixas de potencial, velocidade de varredura e tempo de eletrodeposição	48
Tabela 4. Percentual mássico de Mn para os eletrodos ciclados na Bateria de Li –O ₂	55
Tabela 5. Perda de capacidade (mAh/gc) da bateria de Li-O ₂ ao longo dos ciclos	60
Tabela 6. Resumo dos eletrodos de trabalho	62
Tabela 7. Resumo dos eletrodos formados empregando o disco rotativo	62
Tabela 8. Resumo dos resultados do teste de ciclagem na bateria com eletrodo preparado sem agitação.....	67
Tabela 9. Resumo dos resultados do teste de ciclagem na bateria com eletrodos preparados com disco rotativo	67
Tabela 10. Teste de ciclagem dos eletrodos que apresentaram os melhores desempenhos na célula de Li-O ₂	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ES ₁	Espuma de Ni, Sigma-Aldrich
ES ₂	Espuma de Ni, QiJing Trading Co
GEE	Gases do Efeito Estufa
CO ₂ e	Dióxido de Carbono Equivalente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Em inglês, <i>Dispersive Energy Spectroscopy</i> . Em português, Espectroscopia de Energia Dispersiva
DRX	Difração de Raios-X
DME	Carbonato de dietil, eletrólito
ORR	Em inglês, <i>Oxygen Reduction Reaction</i> . Em português, Reação de Redução do Oxigênio
OER	Em inglês, <i>Oxygen Evolution Reaction</i> . Em português, Reação de evolução do Oxigênio
TEM	Em inglês, <i>Transmission electronic microscopy</i> . Em português, Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEGDME	Éter dimetílico de tetraetileno glicol, eletrólito
DMSO	Dimetil Sulfóxido, eletrólito
E1- E6	Eletrodos referentes ao estudo exploratório
OCP	Potencial inicial do Circuito Aberto
P(0)	Potencial inicial após a montagem do sistema
E1 _{SA} -E7 _{SA}	Eletrodos depositados sem agitação
E8 _P -E10 _P	Eletrodos depositados com auxílio do Agitador Magnético
E11 _{Dr} -E24 _{Dr}	Eletrodos depositados com auxílio do Disco Rotativo

LISTA DE SÍMBOLOS

U	Potencial Eléctrico (V)
U_0	Potencial Padrão (V)
η_{CHG}	Sobrepotencial de Carga (V)
η_{DIS}	Sobrepotencial de Descarga (V)
g_c	Massa de catalisador

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Breve Histórico.....	20
3.2	Funcionamento da Bateria.....	22
3.3	Óxido de Manganês.....	26
3.4	Cátodo.....	28
3.5	Produto de Reação.....	31
3.6	Sobrepotencial.....	33
3.7	Eletrólito.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	Preparação do Eletrodo de Trabalho.....	41
4.1.1	Estudo Exploratório.....	41
4.1.2	Eletrodeposição com Agitação.....	43
4.2	Célula de Li-O ₂	43
4.3	Montagem dos Testes.....	44
4.4	Avaliação dos Resultados.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1	Ensaio exploratórios para Eletrodeposição em Espuma de Ni.....	47
5.1.1	Ensaio Eletroquímicos.....	47
5.1.2	Pré-Tratamento: Caracterização – MEV.....	48
5.1.3	Ensaio de Eletrodeposição.....	52
5.1.4	Teste de Ciclagem carga/descarga na célula de Li – O ₂	58
5.2	Avaliação dos Eletrodos de Trabalho Submetidos à Agitação.....	61
5.2.1	Formação do Eletrodo - Eletrodeposição.....	61

5.2.2	Teste de Ciclagem – Eletrodos após o ciclo de carga/descarga	66
6	CONCLUSÃO.....	75
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

É conhecido que os combustíveis fósseis fornecem mais de 85% da demanda energética mundial, o que tem intensificado a preocupação com as mudanças climáticas globais resultantes do uso desses combustíveis, que liberam quantidades significativas dos gases do efeito estufa (GEE) (LU *et al.*, 2014). O principal gás emitido que é considerado o vilão do efeito estufa é o dióxido de carbono (CO₂), empregado principalmente no setor de transporte e originado da queima de combustíveis fósseis, sendo que o petróleo representa 34% da fonte primária de energia mundial (LU *et al.*, 2014).

De acordo com o Sistema de Estimativa de Emissão de Gases de Efeito Estufa (SEEG) do Observatório do Clima entre 1990 – 2014 as emissões brutas de GEE no Brasil passaram de 1,36 bilhões de toneladas de CO₂e, dióxido de carbono equivalente que representa a soma de todos os gases de efeito estufa convertidos em CO₂, para 1,85 bilhões de toneladas de CO₂e, o que representou um aumento de 14%. Neste mesmo período, as emissões mundiais cresceram mais de 35% alcançando cerca de 52 bilhões de toneladas de CO₂e em 2014 (SEEG, 2016).

De modo geral, a fonte energética mundial se difere da fonte energética brasileira, no mundo o petróleo e seus derivados são os principais recursos de energia empregados, e no Brasil predominam-se as hidroelétricas. No entanto, o avanço da agropecuária e a devastação da Amazônia contribuem para as elevadas emissões de GEE do Brasil (REPSOL, 2013; EPE, 2014). Além disso, o setor de transporte é um dos que mais contribuem com as emissões de GEE, no mundo o transporte de cargas é feito principalmente por trens, no Brasil, predomina-se o sistema rodoviário (ABDIB, 2013 apud COLAVITE). Estima-se que somente em 2016 foram comercializados 93,5 milhões de automóveis em todo mundo, 4,4% maior que em 2015 (CARSALE, 2017).

A principal alternativa para a redução do efeito estufa e a mudança climática seria o investimento em fontes alternativas de energia, em equipamentos que armazenam energia como baterias e o desenvolvimento dos carros elétricos. Segundo Lu *et al* (2014) estima-se que um veículo totalmente elétrico gerará 25% menos emissões de GEE do que

um veículo a gasolina. Os veículos elétricos se popularizaram devido à evolução automotiva dos veículos híbridos (HEVs) e veículos híbridos elétricos plug-in (PHEVs).

Há relatos de desenvolvimento de carros elétricos desde meados do século XIX, mas assim como ocorreu com muitas tecnologias o interesse em seu desenvolvimento diminuiu com o tempo se destacando novamente no cenário global com a Toyota em 1997 com o veículo híbrido chamado de Prius (TOYOTA, 2017). Mais recentemente a General Motors expôs o Volt segunda geração que oferece uma autonomia de mais de 80 km em modo exclusivamente elétrico (BARAN E LOUREIRO, 2010; CHEVROLET, 2016).

O desenvolvimento de carros híbridos e elétricos está intimamente relacionado ao desenvolvimento de baterias, as quais contribuem para o seu desempenho desde 1880 quando as baterias de chumbo ácido eram empregadas em veículos na França, Reino Unido e EUA (BARAN E LOUREIRO, 2010).

As baterias são classificadas basicamente em primárias e secundárias. As primárias são compostas por sistemas eletroquímicos que fornecem trabalho elétrico útil, a partir dos reagentes contidos em seu interior, que ao se esgotar torna o sistema descartável. Já nas baterias secundárias as reações que geram energia elétrica podem ser revertidas, desta forma o sistema é regenerado. A partir dos sistemas secundários, desenvolveram-se outros sistemas de bateria com maiores ciclos de vida (TICIANELLI E GONZALEZ, 1998).

Atualmente, as baterias mais utilizadas no mercado são as de Li-íon que possuem uma densidade de energia de 100 – 150 Wh/kg. Elas foram empregadas em veículos híbridos elétricos como o Volt da General Motors e o Leaf da Nissan. No entanto, seu custo é elevado e sua capacidade de armazenamento é baixa para veículos de longa distância. Para que a densidade de energia de uma bateria seja comparável a densidade de energia dos combustíveis fósseis, como a gasolina, é necessário que a mesma atinja um valor de 700 Wh/kg (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

As baterias de Li – Ar apresentam uma densidade de energia estimada em 1700 Wh/kg. Desta forma, essas baterias são consideradas promissoras para o desenvolvimento dos veículos elétricos (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

Existem muitos desafios para o desenvolvimento das baterias de Li – Ar ou Li-O₂, como a formação de dendrito no eletrodo de lítio, instabilidade do eletrólito, ausência de catalisador eficiente, reações paralelas devido à presença de água e dióxido de carbono (ar) ou mesmo de subprodutos, contudo as limitações relacionadas ao cátodo são as mais críticas (IMANISHI *et al.*, 2014).

O cátodo desempenha o papel mais importante neste tipo de bateria, pois é através dele que o ar percola o sistema e, além disso, é nele que o produto de reação é armazenado. O óxido de manganês, MnO₂, é muito empregado em supercapacitores para a construção de eletrodos, no entanto a sua utilização em baterias tem crescido principalmente por apresentar um baixo custo e possuir elevada atividade catalítica.

Não existem ainda protótipos da bateria de Li – Ar comercialmente disponíveis apesar de todo o potencial energético atribuído a ela. Ainda que grandes empresas como IBM invistam no desenvolvimento desta tecnologia e que pesquisas no mundo inteiro sejam realizadas, ainda há muito o que ser explorado para o desenvolvimento deste dispositivo (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

2 OBJETIVOS

A pesquisa desse trabalho de Mestrado objetivou a preparação de eletrodos de baixo custo usando MnO_2 como material ativo em um sistema aprótico de Li-O_2 .

Os objetivos específicos foram:

- Construção de um eletrodo a partir de metodologia empregada em supercapacitores para a eletrodeposição do MnO_2 ;
- Avaliação da influência de alguns fatores relacionados à construção do eletrodo tais como, a velocidade de varredura, intervalo de varredura e tempo de eletrodeposição em relação ao desempenho de funcionamento da bateria;
- Avaliação do desempenho de carga/descarga para as diferentes configurações de eletrodo;
- Caracterização dos eletrodos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e por Difração de Raios X (DRX).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Breve Histórico

Em 1859 Planté desenvolveu as baterias de chumbo-ácido, um marco que possibilitou o interesse e desenvolvimento de vários tipos de baterias, como por exemplo, as baterias de Li – íon, que vem sendo comercializadas desde 1991 e atualmente, são as mais utilizadas. Elas apresentam características importantes que possibilitaram seu emprego no mercado tais como: alta densidade energética, entre 100 – 150 Wh/Kg e alta densidade volumétrica, que são características que indicam a quantidade de energia que ela consegue armazenar em relação ao seu peso ou volume (IMANISHI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2012).

As baterias de Li – íon são empregadas principalmente em equipamentos portáteis como os eletrônicos nos quais apresentam bom desempenho. Visando a sua expansão comercial (equipamentos eletrônicos maiores como veículos), muitos estudos propuseram modificações nesta bateria o que impulsionou o desenvolvimento das baterias recarregáveis de Li – Ar ou Li – O₂ (SOAVI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2012). Logo, as baterias recarregáveis de Li – Ar surgiram como promessa para aplicação em veículos elétricos, os quais minimizam o consumo de combustíveis fósseis e os efeitos das mudanças climáticas com a redução da emissão de CO₂ (LUNTZ E McCLOSKEY, 2014; ZACKRISSON *et al.*, 2016,).

É comumente visto na literatura trabalhos que empregam oxigênio puro (Li-O₂) ao invés de ar (Li – Ar), para evitar a presença de componentes contaminantes como CO₂ e H₂O que podem provocar reações secundárias na célula, formando subprodutos como o hidróxido de lítio, LiOH, e o carbonato de lítio, Li₂CO₃, os quais prejudicam o funcionamento da mesma (IMANISHI *et al.*, 2014). Além disso, a mudança do uso do O₂ para o ar causa um significativo impacto relacionado à pressão parcial do oxigênio. Baterias de Li – O₂ podem variar sua pressão parcial de oxigênio de 0,2 – 25 atm, enquanto que ao empregar o ar, a pressão parcial é fixa em 0,21 atm. Estudos revelaram que o aumento da pressão parcial de O₂ gera maiores capacidades de descarga, como reportado por Geng *et al* (2016), que variou a pressão parcial de O₂ em 1-3-5-10 atm, e atingiu uma

capacidade máxima de 2500 mAh/g a 10 atm e a uma densidade de corrente fixada em 0,1 mA/cm².

Existem quatro configurações diferentes para a bateria de Li – Ar, fundamentada no eletrólito da célula, que pode ser líquido ou sólido (BHATT *et al.*, 2014). Caso o eletrólito seja líquido existem três versões desta bateria, as quais podem apresentar um eletrólito aprótico, um eletrólito aquoso e um eletrólito híbrido, que é um sistema misto destes dois tipos de eletrólitos. Destes quatro tipos de bateria apresentados (incluindo a bateria de eletrólito sólido) a mais comum é a de eletrólito aprótico, que é composto por um sal de lítio dissolvido em um solvente orgânico. Todas as baterias apresentam em comum um ânodo de lítio metálico e um cátodo que pode ser alimentado com ar ou oxigênio puro (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; BHATT *et al.*, 2014).

Littauer e Tsai foram os primeiros a estudarem sobre as baterias de Li – Ar introduzindo o conceito no meio acadêmico em 1974. No entanto, as baterias somente se destacaram em 1996 com o trabalho de Abraham e Jiang, no qual foi abordado um sistema recarregável da bateria aprótica de Li – Ar que era composta por um ânodo de lítio metálico, um eletrólito polimérico, composto pelo sal hexafluorofosfato de lítio, LiPF₆, juntamente com poliacrilonitrila, misturado ao carbonato de etileno e propileno, e um cátodo de carbono e catalisador (ftalocianina de cobalto). Através da espectrometria de Raman notou-se a formação, como produto de reação, do peróxido de lítio, Li₂O₂, o qual não se solubilizava no eletrólito orgânico obstruindo continuamente o cátodo poroso (IMANISHI *et al.*, 2014; ABRAHAM E JIANG, 1996).

Read e Bruce deram continuidade ao trabalho de Abraham e Jiang. O primeiro propôs um estudo sobre como a presença de sais e os eletrólitos afetam a capacidade da célula de Li/O₂, avaliando algumas propriedades do eletrólito tais como solubilidade do oxigênio, viscosidade dinâmica e condutividade. Foram empregados eletrólitos a base de éter e quatro diferentes sais. O éter apresentou boas características como elevada solubilidade do oxigênio, baixa viscosidade e moderada constante dielétrica, as quais contribuem para o isolamento elétrico entre os dois eletrodos. Verificou-se que o transporte de oxigênio é maior em baixas viscosidades e que a capacidade do solvente diluir o sal aumenta com altas constantes dielétricas, as quais favorecem o pareamento iônico. O conjunto, cátodo de carbono Super P e solvente de carbonato de dietil (DME) com LiPF₆, apresentou alta capacidade de descarga. Estudos como o desenvolvido por Read (2002) são

fundamentais, uma vez que a formulação do eletrólito influencia tanto no desempenho da bateria como no produto de reação (IMANISHI *et al.*, 2014).

Já Bruce propôs a melhoria da ciclagem do sistema mostrado por Read, pois apesar de atingir elevada capacidade, conforme o ciclo de carga/descarga ocorria a capacidade da bateria reduzia significativamente. Uma das principais razões seria a degradação que o eletrólito orgânico sofre durante o funcionamento da célula (BRUCE *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2013).

Ao se analisar os sistemas existentes desta bateria, nota-se que os sistemas aquosos apresentam grande desvantagem quando se é avaliado o fator segurança. E isto ocorre devido ao alto risco de explosão gerado pela possibilidade de contato entre a água e o lítio metálico, que dificulta o controle e construção deste sistema, que exige um isolamento eficiente, mas que apresente características de condutividade iônica. Células com eletrólitos sólidos apresentam uma resistência interna elevada, o que implica na menor eficiência dentre as baterias, já os sistemas híbridos apresentam a arquitetura mais complexa de construir e controlar dos sistemas apresentados. Desta forma, as baterias apróticas tem sido as mais estudadas, e apresentam como principal vantagem em relação às outras baterias, a simplicidade e fácil construção do sistema (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; IMANISHI *et al.*, 2014).

Diferentes sistemas de células apróticas podem ser encontrados na literatura como o apresentado no trabalho desenvolvido por Zhang *et al* (2010), no entanto a integração dos vários componentes da bateria é um grande desafio, já que, a combinação de componentes com alto desempenho não gera necessariamente um dispositivo que funcione bem, o que dificulta o ingresso deste sistema no mercado (IMANISHI *et al.*, 2014).

3.2 Funcionamento da Bateria

A bateria Li – O₂ é composta por um ânodo de lítio, um separador, que é um isolante elétrico, um eletrólito que pode ser líquido ou sólido, e um cátodo, composto, geralmente, por um material poroso e catalisador. A utilização do lítio torna a capacidade

de armazenamento da célula superior e isto ocorre devido à associação entre o lítio como ânodo que é o metal mais leve e eletropositivo e o oxigênio pertencente ao eletrodo de ar, que é muito eletronegativo, união que facilita a reação eletroquímica na célula de Li-Ar (Md *et al.*, 2013). Seu funcionamento está representado pela Figura 1 e ocorre da seguinte maneira, durante a descarga, o lítio metálico é oxidado (Equação 1), liberando íons de lítio que são conduzidos pelo eletrólito até o cátodo onde estes íons se combinam com o oxigênio adsorvido no material ativo do cátodo em uma reação conhecida como reação de redução do oxigênio (ou do inglês *oxygen reduction reaction* - ORR). Nesta etapa é produzida a energia elétrica, e dela espera-se como principal produto da reação o Li_2O_2 , peróxido de lítio, (Equação 2) e também o Li_2O , óxido de lítio (Equação 3) ambos sólidos e insolúveis no eletrólito aprótico (IMANISHI *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2013).

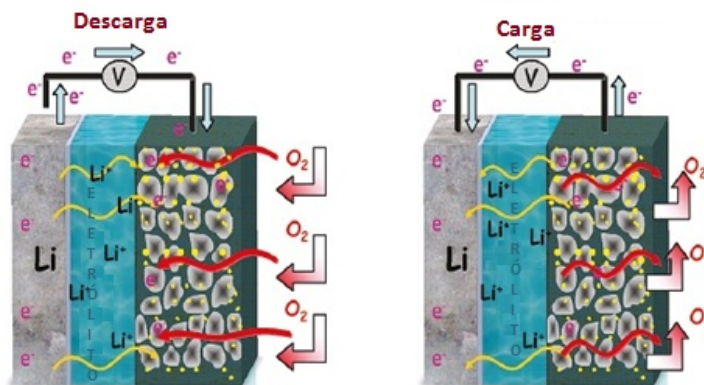
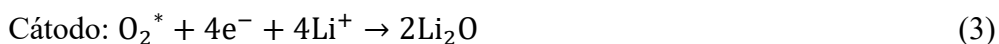


Figura 1. Funcionamento da bateria de Li-Ar. Adaptado de GIRISHKUMAR *et al.*, 2010

Existem vários mecanismos propostos para a ORR e como os produtos de reação são formados. Como o mecanismo 1 identificado através das Equações 4, 5 e 6 que se baseia nos princípios termodinâmicos para a célula eletroquímica em estudo Li – O₂. Neste sistema o intermediário insolúvel LiO_2^* reage, como observado na Equação 6, para

formar o principal produto do sistema o Li_2O_2^* , também insolúvel (IMANISHI *et al.*, 2014).

Tabela 1. Mecanismos para a descarga

Descarga			
Mecanismo 1		Mecanismo 2	
$2\text{Li} \rightarrow 2(\text{Li}^+ + \text{e}^-)$	(4)	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	(7)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2^* \rightarrow \text{LiO}_2^*$	(5)	$\text{O}_2^- + \text{Li}^+ \rightarrow \text{LiO}_2^*$	(8)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{LiO}_2^* \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2^*$	(6)	$2\text{LiO}_2^* \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2^* + \text{O}_2$	(9)

*: espécie adsorvida na superfície do cátodo

Tabela 2. Mecanismo para a carga

Carga	
$2\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li} + \text{O}_2$	(10)

Alguns autores sugerem que a Equação 5 seja dividida em duas etapas, como mostrado pelo mecanismo 2, na qual é formado nas etapas intermediárias o superóxido (O_2^-) que pode reagir tanto com os íons de lítio para formação final do Li_2O_2 , Equação 9, quanto com o próprio cátodo em reações paralelas (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2015; GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; IMANISHI *et al.*, 2014).

Para Aubarch *et al.* (2016) a ORR é dependente de vários fatores como a aplicação efetiva da densidade de corrente, formação de sobrepotencial e se o intermediário formado, LiO_2 , é dissolvido em solução ou adsorvido na superfície do eletrodo. Em altos valores de sobrepotencial, considera-se que o Li_2O_2 cresce como um filme na superfície do cátodo, em baixos, considera-se que o Li_2O_2 é formado como um filme no cátodo ou é formado como uma partícula proveniente da solução. A ORR segundo os autores pode ser resumida de acordo com a Figura 2 em redução do O_2 dissolvido na solução de eletrólito na superfície do cátodo resultando na formação do intermediário. Há um equilíbrio entre LiO_2^* adsorvido no cátodo e o LiO_2 dissolvido na solução eletrólito. Este equilíbrio é estabelecido entre a solubilidade do intermediário no eletrólito e a energia livre de adsorção no eletrodo. A solubilidade do intermediário é influenciada pelo número de Donor (DN), para DN elevado significa que LiO_2 cresce como partículas de tamanho micrométrico, devido a maior solubilidade do intermediário na

solução, como é o caso do dimetilsulfóxido. Para DN baixo, significa que o intermediário se encontra principalmente na superfície do cátodo, onde sofre uma segunda redução que resulta na formação de um filme do produto de reação.

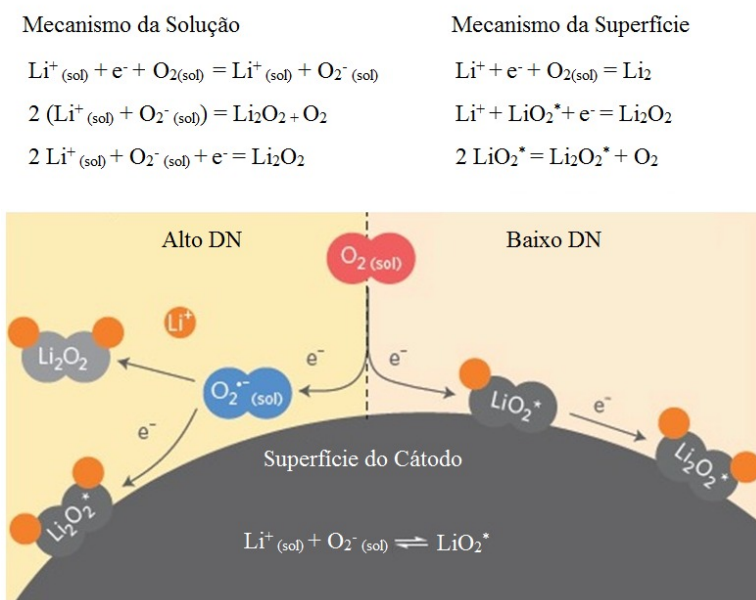


Figura 2. Mecanismo de reação. Adaptado de Aurbach *et al.*, 2016

Ao se aplicar potenciais externos (U) ao sistema no qual $U > U_0$, potencial padrão, a reação de formação do Li_2O_2 pode ser revertida. Desta forma no carregamento da bateria, Li_2O_2 se decompõe em O_2 e íons de lítio, em uma reação conhecida como reação de desprendimento de oxigênio (ou do inglês *oxygen evolution reaction* – OER), representado pela Equação 10 (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; IMANISHI *et al.*, 2014). É válido ressaltar que propor um perfil mecanicista para carga é complexo pela dependência de dois fatores principais: (1) mecanismo de deposição do produto de reação e sua própria morfologia; e (2) formação de subprodutos de reações secundárias envolvendo o cátodo e o eletrólito. Essas variáveis estão intimamente relacionadas à composição celular dos compostos empregados e inúmeras questões sobre a influência dessas complexidades sobre o mecanismo.

Até o momento não existe um consenso em relação ao mecanismo de funcionamento das baterias. Os mecanismos relatados são formulados por meio de estudos

teóricos ou cálculos, baseados em caracterizações *ex situ*, as quais não revelam exatamente o caminho das reações (MA *et al.*, 2015). Contudo, sabe-se que o mecanismo é influenciado por alguns fatores como o eletrólito e catalisador. O eletrólito facilita ou não a ORR, pois é ele o responsável por conduzir os íons de lítio até o cátodo. O catalisador por sua vez, pode diminuir o sobrepotencial de carga e descarga imprimindo maior desempenho ao sistema, facilitando as reações de ORR e OER (AUBARCH *et al.*, 2016).

3.3 Óxido de Manganês

O manganês é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, e devido a sua elevada afinidade com oxigênio, carbono e enxofre, é encontrado na natureza principalmente na forma de óxidos, hidróxidos, sulfetos, silicatos e carbonatos (RORIZ, 2010).

O dióxido de manganês tem atraído bastante atenção devido a sua flexibilidade em aplicações como biossensor, materiais catódicos, catalisadores e supercapacitores. Esta variabilidade funcional se deve as diferentes formas cristalográficas, α , β , γ , δ e λ , que ele possui. A fase δ é composta em camadas bidimensionais, a forma λ tem uma estrutura espinélica tridimensional (3D) e as formas α , β e γ consistem em diferentes organizações e tamanhos de túneis unidimensionais (1D), os quais podem possuir diversas secções transversais octaédricas na sua estrutura (MAINAR *et al.*, 2016).

Segundo Kuo *et al* (2015) o desempenho Mn_xO_y depende de alguns fatores como sua morfologia, estrutura cristalina, estado de valência do Mn e método de preparação. O Mn_xO_y apresenta mais de 30 estruturas cristalinas com variáveis valências do Mn central para diferentes polimorfos. O α - MnO_2 é considerado o mais ativo dos polimorfos, sendo a sua atuação superior atribuída a elevada presença do íon Mn^{3+} . Alguns autores ainda afirmam que o melhor desempenho catalítico na reação de ORR do Mn_xO_y segue a seguinte seqüência: β - $MnO_2 < \lambda$ - $MnO_2 < \gamma$ - $MnO_2 < \alpha$ - $MnO_2 \sim \delta$ - MnO_2 (MAINAR *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2010).

Existem várias formas de preparação do MnO_2 e as principais delas são o método hidrotermal, método sol-gel, método de precipitação, técnicas de eletrodeposição dentre outras (YANG *et al.*, 2014).

Xiao *et al* (2009) emprega o método hidrotermal facilitado, que é sem o auxílio de um surfactante ou tratamento térmico para obter nanotubos monocristalinos do $\alpha\text{-MnO}_2$. Há uma variação em diferentes artigos do método hidrotermal, no entanto, é sempre presente neste procedimento a utilização da autoclave para que a solução seja mantida a elevadas temperaturas por longos períodos de tempo (TU *et al.*, 2017). No caso, a solução foi composta por permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido clorídrico (HCl), a qual foi mantida na autoclave a 140°C por 12 horas. A caracterização do eletrodo foi realizada pelos métodos de DRX e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

O método sol-gel apresentado por Sugantha *et al* (2003) para baterias de lítio ion caracterizou –se pela utilização de uma solução de KMnO_4 e ácido fórmico, controle rigoroso do pH entre 4,5-5 pela adição de gotas de hidróxido de amônia, e temperatura elevada de 500°C . Com isso, foram obtidos nano hastes de óxido de manganês (IV) e através de análises como TEM as quais indicaram que o produto encontrado foi o polimorfo $\alpha\text{-MnO}_2$.

Chou *et al* (2006) empregou uma combinação de técnicas de eletrodeposição, voltametria cíclica seguida de potenciostática, para a obtenção de um filme nanoestruturado no formato de carambola do polimorfo $\gamma\text{-MnO}_2$. Para este resultado foi realizado uma eletrodeposição com três eletrodos, folhas de níquel como eletrodo de trabalho, calomelano (SCE) como eletrodo de referência e uma barra de grafite como o contra eletrodo. O eletrólito empregado era composto por 0,1 M de sulfato de sódio e 0,1 M de acetato de manganês II. A ciclagem durou diferentes tempos, inicialmente foi empregada a voltametria cíclica na faixa de potencial + 0.60V e + 0.30V (SCE) por 30 segundos a velocidade de 250 mV/s seguido de potencial constante de +0.6V (SCE) por 90 segundos para 5, 15 e 30 minutos.

Outra técnica de eletrodeposição que tem crescido é a voltametria cíclica, a qual resultou um filme poroso de MnO_2 sobre a espuma de Ni. O filme apresentou uma estrutura 3D e uma alta carga de massa que variou de 6 a 18 mg/cm². Para a voltametria

cíclica foi empregado uma faixa de potencial de 0,5 a 1,20 V a uma velocidade de 200 mV/s para diferentes tempos (0,5 – 1 – 2 horas) (YANG *et al.*, 2014).

3.4 Cátodo

O carbono é um material amplamente empregado como suporte de catalisador, agente condutor e eletrodo em células combustíveis, baterias de lítio e supercondutores eletroquímicos, devido sua elevada área superficial e condutividade elétrica, e baixo custo. Recentemente, a sua aplicação foi estendida às baterias de Li – Ar como material de eletrodo ou catalisador. O eletrodo de ar (cátodo) consiste na união do carbono com algum ligante como o PTFE, politetrafluoretileno, ou não (XIAO *et al.*, 2010; FRANCO E XUE, 2013; MA *et al.*, 2015).

As baterias apróticas de Li – Ar empregam, geralmente, três tipos de carbonos: os comerciais, funcionais e os dopados com materiais não metálicos. Carbonos comerciais são representados pelo Super P, Ketjen Black, Vulcan XC – 72 dentre outros. De maneira geral, apresentam baixa tensão de descarga, alta tensão de carga, conseqüentemente proporcionam baixa eficiência cíclica que compromete o desempenho da célula (MA *et al.*, 2015). Os materiais funcionais de carbono representados pelo grafeno, nanotubos, nanofibras e microfibras de carbono apresentam funções únicas nas reações catódicas devido a sua estrutura singular, que apresenta um maior número de defeitos.

O grafeno em especial tem atraído bastante atenção desde 2005, devido ao trabalho de Novoselov e colaboradores. O grafeno apresenta uma monocamada de carbono em uma estrutura cristalina de favo de mel, que lhe atribui características como alta taxa de transferência de elétrons, elevada área superficial, alta condutividade e estabilidade térmica e química. Por isso, é bastante empregado como catalisador em células combustíveis e como material de ânodo em baterias de Li – íon (MA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2011).

Li *et al* (2011) compara a capacidade de carbonos comerciais como BP – 2000 e Vulcan XC – 72 com o grafeno, que é um material funcional, em uma célula Li-O₂. O grafeno atingiu capacidade de descarga 8705,9 mAh/g a uma densidade de corrente de 75 mA/gcarbono, que foi aproximadamente o dobro da capacidade apresentada pelos carbonos comerciais. A maior capacidade de descarga registrada na literatura é de

15000 mAh/g a uma densidade de corrente de 0,1 mA/gcarbono, cujo sistema também foi a base de grafeno (XIAO *et al.*, 2011).

Existem ainda os materiais de carbono dopados com elementos não metálicos, os quais proporcionam melhora em algumas propriedades eletroquímicas devido à formação de defeitos e grupo funcional. Li *et al* (2012) comparou a capacidade de descarga do grafeno dopado com nitrogênio com a do grafeno não dopado. Observou-se que a capacidade de descarga do carbono dopado é significativamente maior. Para densidades de correntes de 75, 150 e 300 mA/g, teve-se uma capacidade de 11660, 6640 e 3960 mAh, respectivamente.

A principal característica do carbono é a grande área superficial. Apesar de uma maior área superficial implicar em uma maior incidência de sítios ativos, a relação entre a área e a capacidade das baterias revela que não é em todos os casos que a maior área gera uma maior capacidade na célula. O que realmente influencia são a distribuição e volume de poros, destacando-se os mesoporos (IMANISHI *et al.*, 2014).

Os microporos de carbono possuem sua entrada facilmente bloqueada, não sendo geralmente utilizado seu sítio ativo, com isso apresentam uma capacidade específica de energia baixa. Em contrapartida, macroporos também não são recomendados, pois é considerado através de cálculos teóricos que a densidade de energia volumétrica do eletrodo de ar diminui (LEE *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2008).

Xiao *et al* (2010) apresentou um estudo no qual variou as fontes de carbono por meio do tipo de preparação e/ou ligantes empregados e analisou o seu desempenho na célula Li-Ar, utilizando ar seco a 0,21 atm. Foi atribuído ao carbono KB, Ketjen Black, o melhor comportamento das baterias analisadas e isto devido a sua atuação com alto volume de mesoporos. O KB após ser imerso no eletrólito, sofreu uma expansão de seu volume em mais de 100%, o que facilitou as reações na célula e o acúmulo de produtos da reação sem prejudicar a bateria.

Para Zhang *et al* (2010) a capacidade da bateria não corresponde a capacidade teórica que o lítio metálico possui, mas é definida pelo eletrodo de ar. Já que durante a descarga o oxigênio entra no sistema pelo cátodo poroso no qual é adsorvido nos sítios ativos do eletrodo e reagem com os íons de lítio. Com isso o produto de reação é continuamente depositado na superfície do cátodo, assim, a capacidade real da célula

deitaria do volume de poro disponvel para a deposio do Li_2O_2 e a difuso do oxignio. Desta forma, as diferentes morfologias, propriedades fsicas, espessura e tamanho dos poros influenciam diretamente na dinmica de funcionamento da clula. Alm disso, as condies de teste, fatores como presso parcial de oxignio e umidade, tambm interferem na densidade energtica obtida (IMANISHI *et al.*, 2014).

Para elaborao do eletrodo de ar, o carbono pode ser empregado sozinho ou com catalisadores assim como foi mostrado. Diferentemente da espuma de nquel, material cuja aplicao tem crescido nos ltimos anos. No foram encontrados trabalhos em baterias de litio que utilizassem a espuma de nquel sozinha como ctodo. Geralmente, h adio de carbono, ligantes ou catalisadores.

Caractersticas como elevada porosidade e rea superficial especfica, considervel resistncia e tenacidade tm atraído ateno para a aplicao em baterias de Li – O_2 assim como em clulas combustveis e supercapacitores (BEATTIE *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 2016).

Beattie *et al* (2009) construiu um ctodo cujo design era considerado bem-sucedido atendendo a muitas exigncias baseadas em uma combinao estratgica como (a) rpida difuso do oxignio, (b) boa condutividade eltrica, (c) alta rea superficial, (d) eletrodo estvel e (e) rpida condutividade inica. Para obter as caractersticas (a) e (b) foi empregado a espuma de nquel por proporcionar uma estrutura aberta (presena de muitos canais), que permite a rpida transferncia de oxignio, alm disso, oferece baixa resistncia a transferncia de eltrons. Para garantir alta rea superficial (c) foi escolhido o carbono Kejten Black que apresenta um grande volume de poro (480-510 mL/100 g) e elevada condutividade eltrica. É necessrio um ligante apropriado para garantir uma disperso adequada e uma exposio mxima à superfcie de carbono, e para isso foi utilizado o PVdF, fluoreto de polivinilideno. Por fim, para obter uma adequada condutividade inica o eletrodo é mergulhado no eletrólito. Desta composio foi obtido uma elevada capacidade de 5813 mAh/gcarbono a uma tenso mdia de 2,33 V e uma corrente de 0,1 mA/cm². Alm disso, foram feitos experimentos variando a carga de carbono do eletrodo de 1,9 – 6 mg, e observaram que a medida que o carbono foi carregado na espuma de nquel menor o nmero de aberturas disponveis e menor o fluxo de oxignio, com isso houve uma reduo da capacidade da clula.

Algumas pesquisas abordam que ligantes como o PVdF não são estáveis na presença de superóxidos e peróxido de lítio. E sua degradação na célula pode levar a formação de uma camada de fluoreto de lítio no eletrodo de ar, reduzindo a difusão de oxigênio e o volume disponível para o produto de reação. Com isso, trabalhos como de Liu *et al* (2013) e Wang *et al* (2012) optam por não empregar ligante. E promovem uma associação entre carbono e espuma de níquel que gerou bons resultados.

Para Liu *et al* (2013), os nanotubos de carbono cresceram sobre a espuma de Ni empregando o método de deposição de vapor químico de catalisador flutuante (FCCVD). A estrutura resultante deste processo era formada por grandes túneis interligados ao longo de todo o eletrodo, que atingiu uma capacidade de 1814 mAh/g a uma densidade de corrente de 0,05 mA/cm². Já para bateria de Li – O₂ do Wang *et al* (2012) o carbono foi aderido a espuma de Ni por meio do método sol – gel, e atingiu uma capacidade de 11060 mAh/g a uma densidade de corrente de 0,2 mA/cm² (280mA/g).

A utilização de catalisadores com a espuma de Ni também é freqüente. No entanto a associação da espuma de Ni com o catalisador MnO₂ é bem mais comum em supercapacitores como observado nos trabalhos de Yang *et al* (2014), Zhao *et al* (2011) e Tsai *et al* (2016). Contudo, esta associação é bem vista em baterias, pois permite a utilização de maiores densidades de correntes do que aquelas geralmente encontradas na literatura, 0,1 – 0,2 mA/cm², com elevada capacidade para célula. Hu *et al* (2014) utilizou eletrodeposição para adicionar ε-MnO₂, que apresentava uma forma esponjosa 3D de alta porosidade, na espuma de Ni. Esta estrutura forneceu uma elevada capacidade de descarga de 6300 mAh/g a uma densidade de corrente de 500 mA/g, além de uma capacidade estável em até 120 ciclos.

3.5 Produto de Reação

O sobrepotencial da reação catódica é mais elevado que o sobrepotencial da reação anódica. E isto ocorre, pois, a reação de redução do oxigênio é mais lenta que a reação de oxidação que acontece no ânodo. Com isso, o cátodo apresenta maior influência sobre as taxas de carga/ descarga da célula (MA *et al.*, 2015).

Além disso, a composição do cátodo somado a composição do eletrólito, incluindo o tipo de solvente e sal de lítio, estão intimamente relacionados ao produto de reação e conseqüentemente a ciclagem da célula (MA *et al.*, 2015).

Os principais produtos de reação discutidos na literatura são Li_2O_2 , o Li_2O e o LiO_2 , os quais são sólidos e insolúveis no eletrólito, e são caracterizados geralmente por TEM ou DRX. Sabe-se que estes produtos de descarga são altamente polares, desta forma, para evitar sua precipitação e acúmulo no cátodo seria adequado à utilização de eletrólitos também polares (LAOIRE *et al.*, 2009; CREMASCO, 2017).

O contínuo depósito de Li_2O_2 , representado pela Figura 3, pode levar a uma redução drástica da condutividade elétrica, também chamada de passivação elétrica, que devido à natureza isolante do produto induz a uma série de empecilhos para o sistema como: impedir o processo eletroquímico na célula e reduzir a porosidade do eletrodo, afetando a difusão do oxigênio alimentado e implicando em uma baixa eficiência da célula (HARDING *et al.*, 2012; JAGJIT *et al.*, 2012).

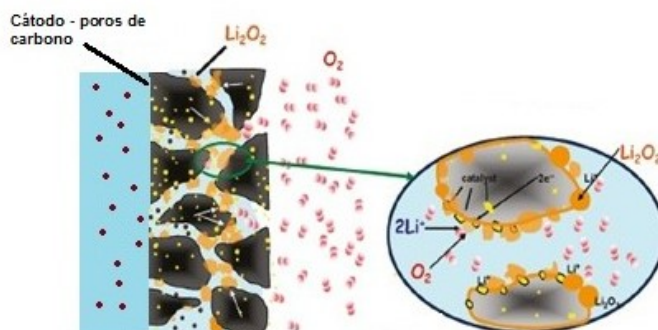


Figura 3. Formação do produto de descarga. Adaptado de GIRISHKUMAR *et al.*, 2010

Apesar de ser possível a formação do Li_2O como produto de reação, não foram encontrados trabalhos que mostrassem a sua formação de maneira significativa como ocorre com o Li_2O_2 . Sun *et al* (2013) sugere que as diferentes propriedades superficiais dos produtos de reação implicam em um sistema reversível para Li_2O_2 (*half – metallic*) e sistema irreversível para Li_2O (*insulating e non-magnetic*).

Como a formação do Li_2O_2 está diretamente relacionada à capacidade e reversibilidade (densidade de energia) que a bateria pode alcançar é fundamental compreender a nucleação e morfologia dos produtos de reação.

Já foi relatado em experimentos anteriores, como o reportado por Mitchell *et al* (2011), que inicialmente o produto de reação se apresenta na forma de partículas esféricas que se aglomeraram e evoluem para a forma em disco e conseqüentemente para a forma toroidal. Em casos de alta capacidade de carga o produto pode formar uma massa monolítica, a qual pode impedir o funcionamento da célula. Entender este funcionamento auxilia no desenvolvimento de eletrodos (cátodos), que mesmo com menor volume disponível devido à formação do produto ainda garantam alta densidade de energia, menor sobretensão, alta ciclagem e eficiência para a bateria.

Sabendo-se também que o crescimento do Li_2O_2 é dependente da densidade de corrente, onde baixas correntes promovem a união de nanocristalitos nucleados de Li_2O_2 e elevadas correntes levam a formação de filmes finos quase amorfos (ADAMS *et al.*, 2013).

Outro fator importante é a temperatura. Em baixas temperaturas, o número de sítios nucleados é pequeno, com isso, a precipitação de cristalitos de Li_2O_2 é menor, e partículas maiores são formadas. O aumento de temperatura promove a diminuição na barreira de energia para a nucleação e aumenta a taxa de transporte de espécies (maior difusividade), com isso, há disponibilidade de mais sítios para nucleação implicando em partículas de menor tamanho e mais uniformes (TAN *et al.*, 2015).

Partículas menores ou amorfas de Li_2O_2 facilitam a reversibilidade da célula devido ao menor potencial de carga que possuem. Assim como maiores temperaturas resultam em uma maior capacidade de descarga provocada pelo melhoramento cinético da reação eletroquímica. Características como estas diminuem as sobretensões da célula (TAN *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2014).

3.6 Sobrepotencial

Considerando o funcionamento da bateria, os valores respectivos da energia específica e densidade de energia que a célula pode alcançar em cada estágio do ciclo são

11400 Wh/Kg e 6080 Wh/L durante a carga, e 3458 Wh/Kg e 3445 Wh/L durante a descarga (IMANISHI *et al.*,2014). Observa-se que a capacidade de descarga da célula é significativamente menor do que a capacidade de carga. O potencial termodinâmico padrão que se refere à capacidade de descarga ou formação do produto de descarga é 2,96 V. No entanto, a tensão de descarga no sistema pode chegar a 2,6 V, enquanto a tensão de carga pode atingir 4 V o que implica em uma diferença grande entre o sobrepotencial de carga (η_{chg}) e descarga (η_{dis}). A presença da corrente elétrica leva o sistema para fora do estado de equilíbrio, com isso, os potenciais dos eletrodos apresentam valores diferentes do equilíbrio (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

Quanto maior for a corrente aplicada no sistema, maior a diferença entre as tensões de carga e descarga, e este desvio entre as tensões é chamado de polarização eletroquímica. Existem três fenômenos eletroquímicos que são responsáveis pela diferença entre as tensões, e todos envolvem uma reação catódica e anódica:

1. A aproximação do reagente na superfície do eletrodo;
2. A reação de transferência do elétron,
3. Processo migratório de compensação de carga aplicada na solução.

Quando há passagem de uma corrente elétrica em uma interface eletrodo/eletrólito isto implica sempre em uma reação eletroquímica na qual o reagente se transforma em produto. E para que isto aconteça, é necessário que (1) o reagente se aproxime da interface eletrodo/solução. Em seguida, a reação do mesmo na superfície, momento no qual há transferência de carga (2). Simultaneamente a isto, uma carga elétrica é direcionada ao outro eletrodo por meio de um circuito externo enquanto uma corrente iônica é transportada através da solução (3) (TICIANELLI E GONÇALVES, 1998).

Caso um destes fenômenos se sobressaia em relação aos demais, têm-se três comportamentos diferentes para a célula:

1. Polarização por transporte de massa: Quando a velocidade do processo é determinada pela velocidade de chegada de reagente na superfície. E isso acontece, se a concentração do reagente é pequena e/ou a corrente é elevada.

2. Polarização por ativação: Quando a reação de transferência de elétrons limita a velocidade do processo. E isso acontece, se a concentração do reagente for elevada e/ou a corrente é baixa.

3. Polarização por queda Ôhmica: Quando a velocidade do processo é determinada pela eletroneutralidade da solução. E isso acontece, se a condutividade do eletrólito é baixa e/ou a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena, ou ainda se a corrente for muito elevada.

Geralmente, os sistemas de bateria utilizam elevadas concentrações de reagentes e eletrólitos, com isso, a polarização por ativação se sobrepõe a polarização por transporte de massa e por queda ôhmica. No entanto à medida que a corrente aumenta a polarização de transporte de massa também apresenta um efeito relevante juntamente com a polarização por ativação. Em casos de altas correntes (100 mA/cm^2) os três efeitos se sobrepõem simultaneamente (TICIANELLI E GONÇALVES, 1998).

Os sistemas de baterias de Li – Ar empregam uma densidade de corrente que varia entre $0,1- 0,5 \text{ mA/cm}^2$, as quais são muito baixas quando comparadas as células comerciais de Li – íon que empregam uma densidade de corrente maior que 10 mA/cm^2 (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

Um outro ponto importante que surge ao se discutir sobre densidade de corrente é a questão da capacidade da célula, a qual tende a diminuir com o aumento da corrente, conforme mostrado na Figura 4.

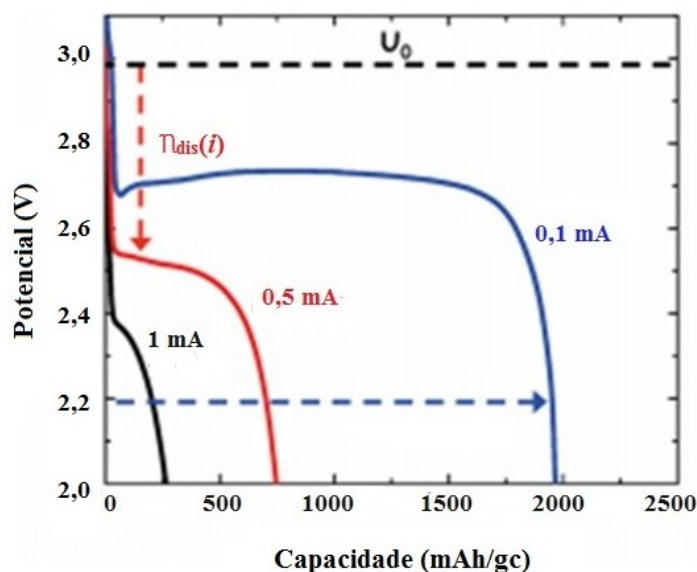


Figura 4. Diferentes correntes aplicadas na célula de Li-Ar. Adaptado de GIRISHKUMAR *et al.*, 2010

Para Xiao e colaboradores (2010) em densidade de corrente baixa, a superfície do cátodo não se encontra totalmente bloqueada, devido à menor formação de produtos de reação, o que permite que o oxigênio ainda consiga se difundir na célula. Diferentemente do que ocorre em altas densidades de correntes, no qual se verifica um bloqueio quase completo. Para este estudo quando a densidade de corrente estava em $0,05 \text{ mA/cm}^2$, a capacidade da bateria era de 228 mAh/g , e correspondia a $26,3\%$ da capacidade total da célula. Ao aumentar a densidade de corrente para $0,2 \text{ mA/cm}^2$, a capacidade foi reduzida para 13 mAh/g .

No cenário atual é possível encontrar trabalhos que empregam alta densidade de corrente e obtém elevada capacidade da célula, pois ocorreram muitos avanços nas baterias de Li-Ar desde sua primeira publicação, como o emprego de eletrólitos mais estáveis e o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais (CREMASCO, 2017). Jung *et al* (2012) divulgou um estudo de baterias de Li – Ar empregando o éter dimetílico de tetraetilenoglicol (TEGDME) como eletrólito, cátodo a base de carbono sem catalisador, na qual conseguiram-se 30 ciclos de carga / descarga, utilizando uma densidade de corrente de 500 mA/gcarbono , atingindo uma capacidade de $5000 \text{ mAh/gcarbono}$ e uma tensão de descarga de $2,7 \text{ V}$. Outros dois pontos importantes que influenciam a capacidade da célula

além da corrente foram abordados por Xiao *et al* (2010): o tamanho e distribuição dos poros e a quantidade de eletrólito. A porosidade foi já discutida no item 3.4. O eletrólito por sua vez apresenta uma significativa influência no desempenho da célula, pois está diretamente relacionado ao transporte do oxigênio. Para a reação ocorrer entre os íons de lítio com o oxigênio adsorvido no cátodo, como foi visto na seção 3.2, há a interface entre três fases o cátodo (sólido), eletrólito (líquido) e oxigênio (ar), mas para que o O₂ reaja com os íons de lítio é necessário que o mesmo também esteja adsorvido no eletrólito (IMANISHI *et al.*, 2014). No caso, o aumento da quantidade de eletrólito de 100 μL para 150μL, implicou no aumento da capacidade da célula de 851mAh/g para 1756 mAh/g. No entanto, a célula apresenta limitações, como a quantidade máxima admitida de eletrólito sem que o mesmo transborde na célula. Esse valor é variável conforme o sistema empregado, e no trabalho de Xiao *et al* (2010) esse volume foi 150 μL.

Sabendo-se que a eficiência de um ciclo de carga/descarga é representado por $(\eta_{dis})/(\eta_{chg})$, é necessário desenvolver catalisadores que reduzam as sobretensões e aumentem a eficiência elétrica da célula. Além disso, também é indispensável desenvolver melhores estruturas para o cátodo, e eletrólitos mais estáveis durante as reações para que a diferença de sobrepotencial diminua e melhore o desempenho das baterias (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

3.7 Eletrólito

Eletrólitos apróticos ou não-aquosos são soluções compostas de solventes orgânicos e um sal de lítio. Praticamente todos os solventes apróticos e sais de lítio se decompõem e formam uma película passivadora na superfície do ânodo (SEI), a qual protege o eletrodo durante a vida útil da bateria, representada na Figura 5 (BALAISH *et al.*, 2014).

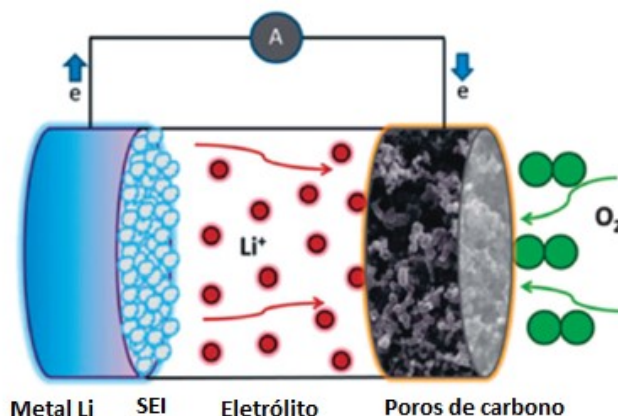


Figura 5. Camada passivadora no ânodo de lítio. Adaptado de YOUNESI *et al.*, 2015

No entanto, a contínua formação de dendritos, no ânodo de lítio, à medida que a ciclagem da célula ocorre, pode levar a perdas significativas da eficiência devido ao aumento da resistência na célula e ao risco de ocasionar curto-circuito, caso os dendritos se soltem. Com isso, é necessária a utilização de combinações de solvente e sal que produzam uma SEI estável para que seja possível uma longa ciclagem para bateria (YOUNESI *et al.*, 2015, BALAISH *et al.*, 2014).

Nos estudos iniciais de baterias de Li – Ar era comum a utilização de solventes carbonatos devido a sua alta faixa de potencial padrão de oxidação, no qual é considerado estável, e devido a sua baixa viscosidade. No entanto, relatou-se que durante o processo de descarga este eletrólito se decompunha e formava subprodutos carbonatos orgânicos e inorgânicos irreversíveis, como o Li_2CO_3 , em reações secundárias com o superóxido (O_2^-) formado como intermediário na ORR. Desta forma, durante a carga é liberado CO_2 ao invés de O_2 (SUN *et al.*, 2013).

A formação do Li_2CO_3 leva a bateria à exaustão, pois o carbonato (4,2 V) apresenta um potencial de decomposição bem maior que o peróxido de lítio (3,4 V) (MA *et al.*, 2015). Com isso, há a degradação rápida da capacidade da bateria, o que possibilitou a abertura de espaço para o emprego de muitos outros solventes como éteres, sulfóxidos, aminas e líquidos iônicos (BALAISH *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2013).

De maneira geral, o solvente deve apresentar baixa pressão de vapor, para que o mesmo não evapore durante o processo de carga/descarga na bateria. Elevado número de

Donor (DN), o qual indica estabilidade de produtos intermediários. Enquanto que baixo DN promove a formação de Li_2O_2 e Li_2O . Solventes leves são os mais indicados para que a célula mantenha alta densidade de energia, um resumo de propriedades físicas para vários solventes pode ser visto Ma *et al* (2015).

A utilização do solvente a base de éter também se tornou comum, principalmente devido a sua resistência em relação a nucleação com o superóxido e baixo custo. Contudo, foram muitos problemas relatados pelo seu uso, relacionado à formação de produtos em reações secundárias, degradação na presença de Li_2O_2 e também a sua autoxidação na presença prolongada ao O_2 (ZHU *et al.*, 2013). Comparando o desempenho do DME com TEGDME, este possui um comportamento melhor como mostrado nos trabalhos de Meini *et al* (2012) e Zhu *et al* (2013).

Como os produtos de descarga são altamente polares (LiO_2 , Li_2O_2 e Li_2O), para evitar sua precipitação e acúmulo no cátodo é apropriado à utilização de eletrólitos também polares, como o dimetilsulfóxido, DMSO, que é um solvente bastante polar que promove elevada solubilidade aos sais, apresenta boa difusividade para oxigênio, e baixas viscosidade e volatilidade. No entanto, ele também apresenta problemas relacionado ao seu uso, como a instabilidade do solvente na presença de superóxido e do produto de reação, formando respectivamente DMSO_2 e LiOH (KWABI *et al.*, 2014; CREMASCO, 2017).

Os líquidos iônicos também vêm sendo empregados como eletrólitos, acredita-se que eles serão os principais solventes apróticos das baterias de Li – Ar, em decorrência de suas propriedades superiores aos melhores solventes empregados atualmente, como baixa inflamabilidade, pressão de vapor desprezível, alta condutividade iônica e térmica. No entanto experimentos com líquidos iônicos apresentaram elevado custo, e ainda são muito complexos de se realizar (ABRAHAM *et al.*, 2010 e SUN *et al.*, 2013).

Além da instabilidade do solvente, alguns artigos relataram a degradação do sal durante os ciclos da bateria, o qual contribuiu para degradação do próprio solvente (ZHU *et al.*, 2013). Younesi *et al* (2013) empregou os sais: hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) e perclorato de lítio (LiClO_4), com os solventes: carbonato de propileno, TEGDME e uma mistura de carbonato de etileno e carbonato de dietil. E em todas as combinações o sal se desestabilizou na presença do produto de reação formando LiF ou LiCl . Chalasani e Lucht (2012) estudaram a estabilidade dos seguintes componentes: LiPF_6 , LiTFSI , LiBOB

e LiBF_4 como sais, e carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonatos de dialquilo, DME, TEGDME e acetonitrila como solventes. O LiPF_6 foi o único sal que se decompôs rapidamente na presença do Li_2O_2 em $\text{OPF}_2(\text{OLi})$ e LiP , e apresentou baixa estabilidade na presença do produto de reação para todos os solventes.

Os eletrólitos de maneira geral apresentam muitos problemas relacionados à estabilidade. Contudo, eles são fundamentais, pois influenciam diretamente na formulação do produto e desempenho da célula eletroquímica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação do Eletrodo de Trabalho

A preparação dos eletrodos de trabalho pode ser separada em dois momentos, sem agitação, que foram os estudos exploratórios, e com agitação correspondendo ao estudo que validou a metodologia aqui desenvolvida.

4.1.1 Estudo Exploratório

Para a construção do eletrodo de trabalho foi escolhido a técnica de eletrodeposição baseada no trabalho de Chou *et al* (2006), o qual não empregou elevadas temperaturas ou pressões e cuja metodologia apresentada era simples e adequada para o desenvolvimento da proposta desta pesquisa.

A espuma de níquel foi cortada como representado na Figura 6, na qual é mostrado uma haste de 4,5 cm e o eletrodo de 1 cm de diâmetro, de área de 0,785 cm². Este conjunto então foi mergulhado em uma solução de hidróxido de sódio 10% (m/v) por 2 minutos, lavado com água destilada e posto em uma solução de ácido sulfúrico 1% (v/v) por 1 minuto para garantir que a superfície da espuma de Ni fique homogênea e livre de óxidos e gorduras. Novamente o conjunto foi lavado com água destilada e posto na estufa por 10 minutos a 100°C. Logo em seguida, foi passado esmalte na haste para impermeabilizá-la e o conjunto levado de volta à estufa por mais 20 minutos. É válido ressaltar que foram utilizados dois tipos de espuma, a ES₁ que se refere a espuma de Ni da Sigma-Aldrich (99,9% Ni) e que apresenta 20 poros/cm com 95% de porosidade, e a ES₂ que se refere a espuma da QiJing Trading Co (99,8% Ni) e que apresenta 44 poros/cm com uma porosidade maior que 95%.



Figura 6. Espuma de Níquel, eletrodo e haste.

Montou-se um sistema com três eletrodos, composto pelo eletrodo de níquel como eletrodo de trabalho, rede de platina (Roberplat) como contra eletrodo e o eletrodo de prata/cloreto de prata (Interprise®, Marca Princeton) como eletrodo de referência, os quais foram conectados ao potenciostato.

A eletrodeposição do óxido de manganês ocorreu pela combinação de técnicas eletroquímicas, na qual Voltametria Cíclica foi empregada em uma faixa de potencial variável, [0,645 – 0,345] V (Ag/AgCl) e [1,245 – 0,545] V (Ag/AgCl), a uma determinada velocidade de varredura, 125 – 250 – 500 mV/s, por 30 s seguida de Potencial constante, [0,645] e [0,1,245] V, por 90 s. Esta ciclagem ocorreu durante os tempos de 30 – 60 minutos. O banho de eletrodeposição foi composto por 0,1 mol/L de sulfato de sódio anidro (Neon, 99%) e 0,1 mol/L de acetato de manganês II (Sigma-Aldrich, 99%).

O emprego de mais de uma técnica eletroquímica foi baseado nos estudos de Chou *et al* (2006) e Tsai *et al* (2016), os quais demonstraram que a combinação de técnicas resultou em um maior desempenho para os supercapacitores. E a variação do tempo de eletrodeposição e velocidades de varredura foram baseados nos trabalhos de Yang *et al* (2014) e Wu *et al* (2005).

Para garantir que a espuma porosa estivesse livre de água após a eletrodeposição e isto não interferisse nas medidas de sua massa, a limpeza foi realizada em um dia, a eletrodeposição em outro e o teste de ciclagem em outro, com isso, foram levados três dias para que um eletrodo completasse todo o processo experimental.

4.1.2 Eletrodeposição com Agitação

Tendo como base os resultados do estudo exploratório, uma nova metodologia para a eletrodeposição do MnO_2 foi proposta neste trabalho usando como base o método de Chou *et al* (2006). Em busca de melhores condições experimentais foram adicionadas diferentes condições de agitação, nas quais foram empregadas um agitador magnético, agitação intensa, e um disco rotatório a 100 rpm.

As condições de limpeza se mantiveram iguais ao que foi descrito na seção 4.1.1, no entanto, o tamanho da haste de Ni foi modificado para 2,5 cm e a ela foi adicionado uma haste de cobre de 2 cm, para melhorar o contato elétrico entre o conjunto e o potenciostato. A eletrodeposição do óxido de manganês ocorreu pela combinação de técnicas eletroquímicas em potenciais fixados, na qual a Voltametria Cíclica foi empregada na faixa de potencial de [0,645 – 0,345] V (Ag/AgCl), a velocidade de varredura empregada foi de 500 mV/s, por 30 s seguida de Potencial constante de [0,645] V por 90 s, e a ciclagem aconteceu durante 5 minutos. Todo o processo experimental continuou ocorrendo em três dias para garantir as aferições da massa de catalisador (gc).

4.2 Célula de Li-O₂

A célula de ensaio eletroquímico foi a mesma utilizada por Cremasco (2017), e está representada pela Figura 7.

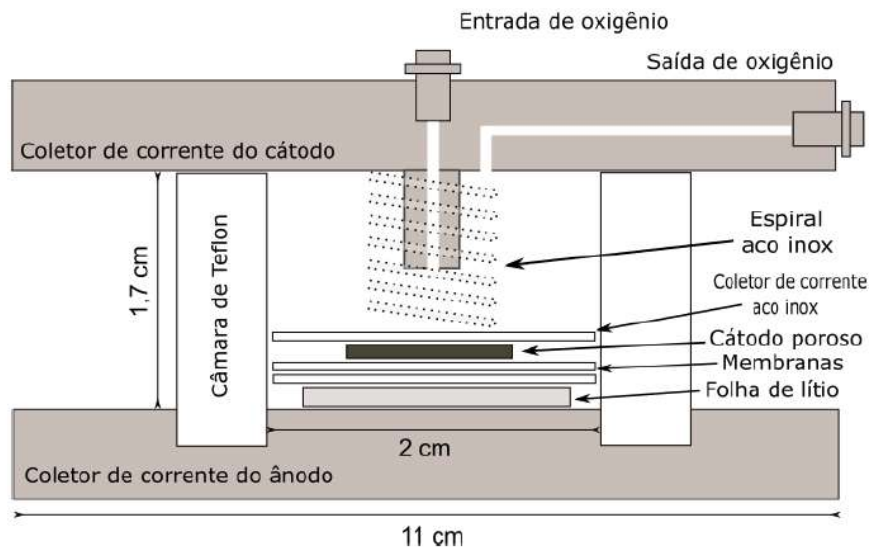


Figura 7. Célula Eletroquímica. De Cremasco, 2017

Esta célula em aço inox foi utilizada na construção de todas as células (Li/O_2) da etapa experimental. Ela apresenta 2 placas de aço inox usinadas, sendo o ânodo a parte inferior e o cátodo a superior. Ambas as placas possuem vedações do tipo *o-ring* para manter a célula hermética. Entre as placas há um cilindro de politetrafluoretileno (PTFE), para o isolamento elétrico entre os polos e, internamente, uma mola em inox para garantir o contato elétrico e a pressão para o conjunto ânodo-membrana-cátodo. A placa superior também conta com conexões auto-vedantes *swagelok* para permitir o fluxo de oxigênio e isolar a célula antes e após os experimentos.

4.3 Montagem dos Testes

A montagem da bateria de $\text{Li} - \text{O}_2$ foi realizada em uma Glove Box (*MBraun Modelo Starlab*), equipamento que possui atmosfera de argônio e é responsável pelo controle dos níveis de oxigênio e água para valores inferiores a 10 ppm, do mesmo modo como foi empregado por Cremasco (2017).

Inicialmente foi adicionado à célula de inox o ânodo de lítio metálico (1,6 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura), 50 μL de eletrólito, o separador de membrana de fibra

de vidro (2 cm de diâmetro), mais 50 µL de eletrólito e o cátodo, composto pela espuma de níquel com o óxido de manganês eletrodepositado (catalisador). Logo em seguida, foram adicionadas uma tela porosa e uma mola de aço inox, e então a célula foi vedada. Para estabilização da célula, a mesma ficou em repouso na Glove Box por 4 horas, seguindo para ciclos de carga e descarga com auxílio do potenciostato (CREMASCO, 2017; LU *et al.*, 2010b).

Os testes de Ciclagem de Carga/Descarga foram realizados em uma configuração de dois eletrodos, na qual o contra eletrodo foi conectado ao eletrodo de referência e o conjunto foi ligado à célula. O outro terminal do potenciostato foi formado pelo sensor e o eletrodo de trabalho que também foram conectados a célula. Os ensaios eletroquímicos foram realizados sob pressão constante de O₂ (99,9%), 1,5 atm, a corrente ou densidade de corrente variou em 20 e 50 µA (ou 0,025 e 0,064 mA/cm²), no intervalo de potencial de 2,2 V (descarga) a 4V (carga) (CREMASCO, 2017). Como resposta deste estudo foi obtido o potencial em função do tempo, com estes dados mais os dados de corrente elétrica (mA) e da massa de catalisador (gc), foram calculados os dados de capacidade da célula (mAh/gc), Equação 11, e então graficado o potencial em função da capacidade.

$$Capacidade = \frac{corrente * tempo}{massa de catalisador} \quad (11)$$

4.4 Avaliação dos Resultados

Os resultados do teste de carga e descarga da bateria foram caracterizados pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios X (DRX). As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP). Para as análises de MEV e EDS foram utilizadas um microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS) da marca LEO ElectronMicroscopy/Oxford, modelo Leo 440i. E para o DRX foi utilizado o equipamento de difração de raios X da marca Philips Analytical X Ray e do modelo X'Pert-MPD.

O MEV caracterizou os eletrodos da célula de Li – O₂, pela análise morfológica de seus componentes. É considerada uma técnica de análise muito versátil e comumente empregada para análise microestrutural dos materiais. O mecanismo de obtenção da imagem é bastante complexo, no entanto os resultados obtidos são de fácil interpretação, sendo possível obter informações qualitativas da amostra com relação à geometria e composição dos produtos formados.

O EDS é uma técnica de caracterização capaz de identificar e quantificar cada elemento da amostra. Além disso, permite o mapeamento dos elementos químicos na amostra, por meio da geração de espectros de gráficos composicionais.

Para a complementação das análises, o DRX foi escolhido para identificar o tipo de óxido de manganês resultante do processo de eletrodeposição. Apesar do EDS identificar a presença do Mn, ele não consegue identificar qual o tipo de polimorfo presente nas amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ensaios exploratórios para Eletrodeposição em Espuma de Ni

Foram realizados seis experimentos iniciais, os quais podem ser divididos em duas partes: formação do eletrodo, que compreende os processos de limpeza e eletrodeposição, e os testes de ciclagem na bateria. É válido ressaltar que todos os eletrodos do estudo exploratório utilizaram a espuma ES₁, representada na Figura 8.

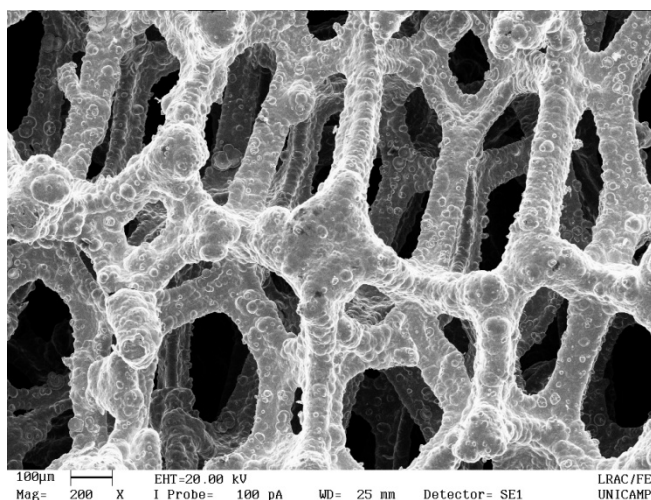


Figura 8. MEV da espuma de Ni, Sigma-Aldrich, ES₁

5.1.1 Ensaios Eletroquímicos

Os testes iniciais, Tabela 3, foram realizados como um estudo exploratório sobre algumas variáveis de construção, tais como intervalo e velocidade de varredura, e tempo de eletrodeposição, as quais permitem a modificação da estrutura do óxido de manganês. Para facilitar a identificação das variáveis, as mesmas receberam diferentes denominações, o intervalo de varredura apresentou dois níveis [0,645 – 0,345] e [1,245 – 0,545] V (Ag/AgCl), os quais foram chamados de janela reduzida e janela ampliada, respectivamente. A velocidade de varredura foi dividida em velocidade baixa (125 mV/s), média (250 mV/s) e alta (500 mV/s). Diferentes características de construção resultaram

em diferentes eletrodos identificados como E1 a E6. Para a construção do eletrodo foram necessários dois procedimentos, pré-tratamento (limpeza) e a eletrodeposição, os quais contribuem de maneiras diferentes para deposição do óxido de manganês.

Tabela 3. Eletrodos com diferentes faixas de potencial, velocidade de varredura e tempo de eletrodeposição

Eletrodos	Intervalo [V vs Ag/AgCl]	Velocidade de Varredura [mV/s]	Tempo de eletrodeposição [minutos]	Massa de Catalisador [mg]
E1	[0,645 – 0,345]	125	60	1,8
E2	[0,645 – 0,345]	500	60	0,7
E3	[1,245 – 0,545]	250	60	7,9
E4	[1,245 – 0,545]	125	60	10,3
E5	[1,245 – 0,545]	500	60	9,3
E6	[1,245 – 0,545]	500	30	7,1

5.1.2 Pré-Tratamento: Caracterização – MEV

O pré-tratamento é um processo fundamental, pois homogeneiza a superfície do eletrodo, facilitando a deposição de óxido de manganês, por meio da eliminação de óxidos e gordura. Segundo o fabricante da espuma de Ni (Sigma Aldrich) a limpeza ideal do eletrodo seria com ácido clorídrico puro, HCl a 37% PA, como representado na Figura 9 pelo eletrodo a). No entanto, os primeiros testes indicaram instabilidade da massa do eletrodo, a qual variou continuamente com o tempo. A espuma ficou mergulhada no HCl puro por 30 segundos e em seguida foi lavada com água destilada. O tratamento ácido com HCl puro gerou muitas trincas ao longo da estrutura do eletrodo, as quais foram observadas com ampliação de 2000 vezes no MEV e representadas na Figura 9 (b). Com a intenção de ainda utilizar o mesmo ácido sugerido pelo fabricante, diluiu-se o HCl puro

para a concentração de 0,1 mol/L, representado na Figura 9 por (c) e (d), notou-se a formação de muitas trincas suaves ao longo da estrutura, a qual não se mostrava tão rugosa quanto na Figura 9 (a). Ao empregar o HCl diluído também foi verificada a variação da massa, em um maior espaçamento de tempo do que em (a), com isso, este processo de limpeza também foi descartado.

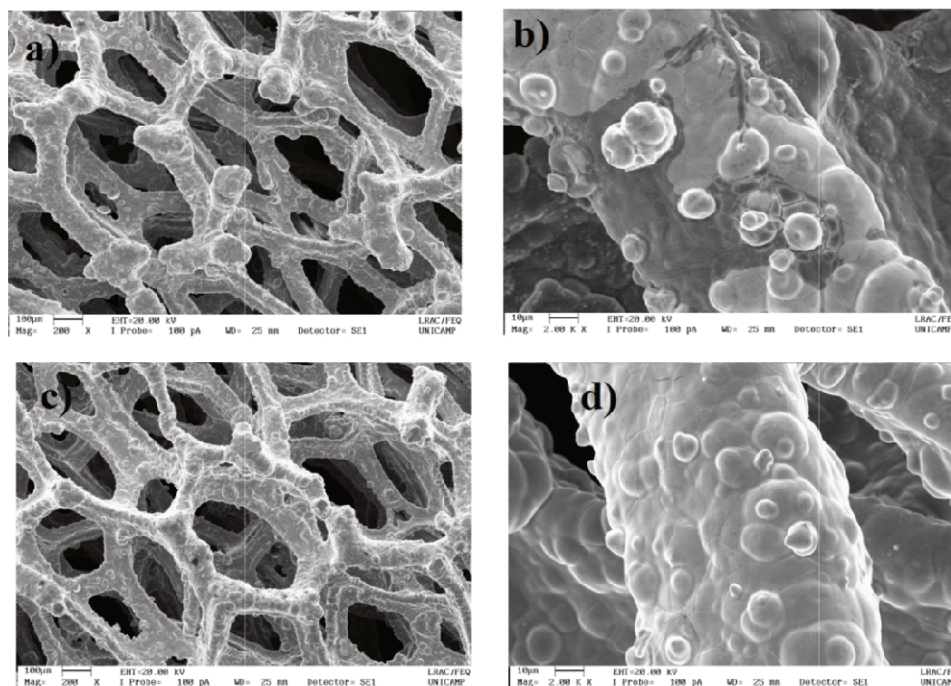


Figura 9. Influência do tipo de limpeza na espuma de Ni. Em (a) HCl (b) Defeitos gerados por (a); (c) 0,1 M HCl (d) Defeitos gerados por (c)

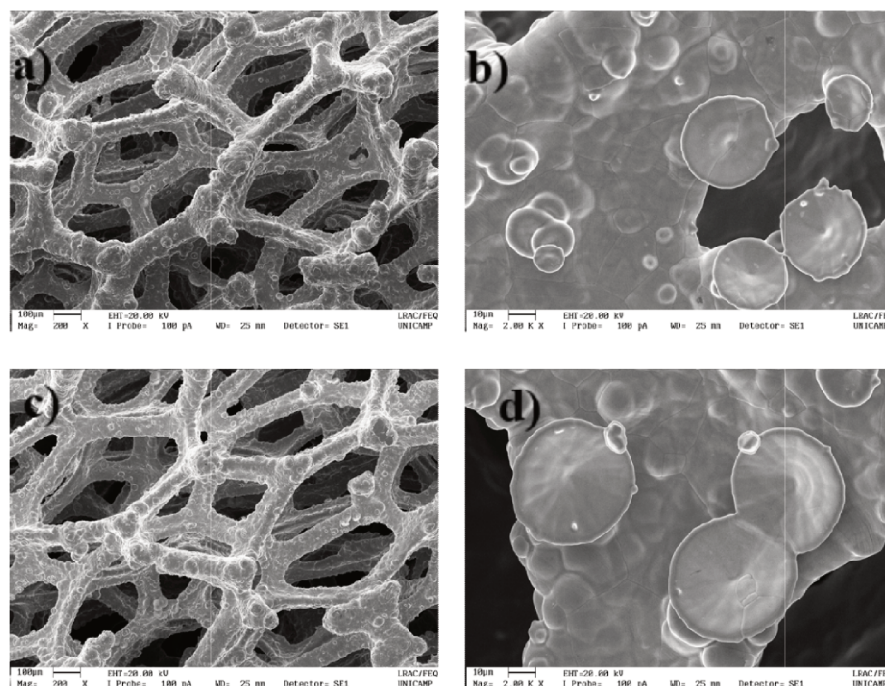


Figura 10. Influência do tipo de limpeza na espuma de Ni. Em (a) solução de 10% de NaOH, por 2 minutos, seguido de uma solução de 1% de H₂SO₄, por 1 minuto (b) Defeitos gerados em (a); (c) solução de 10% de NaOH, por 2 minutos, seguido de uma solução de 1% de H₂SO₄, por 5 minutos (d) Defeitos gerados em (c)

Para dar continuidade aos testes, utilizaram-se hidróxido de sódio (Synth, 98%) e ácido sulfúrico (Panreac, 96%) como agentes de limpeza, baseando-se nos trabalhos do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Anticorrosão da Universidade Estadual de Campinas. A Figura 10 apresenta diferenças de tempo no tratamento ácido. Como o ácido sulfúrico foi utilizado a uma concentração volumétrica de 1%, sua ação foi menos agressiva sobre a espuma do que com o ácido clorídrico. Desta forma, foi testado um aumento do tempo de limpeza, no caso o eletrodo (c). No entanto, esta variação de tempo não trouxe diferenças entre os eletrodos, (a) e (c), ambos foram compostos por muitas trincas mais suaves que o eletrodo da Figura 9 (c) e não foi observado variação na massa dos eletrodos ao empregar este novo processo de limpeza.

Observa-se que os eletrodos mostrados nas Figuras 9 e 10 conservaram muitas características, como a presença de túneis e estruturas circulares, da espuma ES₁ que não foi submetida a nenhum tipo de tratamento, apresentada na Figura 8.

O tratamento ácido/básico também confere à espuma de Ni a presença de mais defeitos (estrutura mais rugosa), os quais podem gerar áreas mais ativas que influenciam no processo de eletrodeposição do óxido de manganês. Aparentemente o processo de limpeza eliminou um pouco das protuberâncias circulares originais da espuma de Ni dando lugar ao surgimento de trincas.

A Figura 11 representa o EDS de eletrodos submetidos a diferentes processos de limpeza, sendo (a) HCl puro, (b) 0,1 mol/L de HCl, (c) solução de 10% de NaOH, por 2 minutos, seguida de uma solução de 1% de H₂SO₄, por 1 minuto e (d) solução de 10% de NaOH, por 2 minutos, seguida de uma solução de 1% de H₂SO₄, por 5 minutos. Esta análise permitiu a identificação dos elementos presentes em cada amostra por porcentagem mássica. Em (a) houve maior presença de óxidos com nível de $\cong 6\%$ de oxigênio, 2 % de presença de cloro, o que pode ter atribuído a instabilidade da massa e 91% de níquel, a menor presença identificada entre as amostras. As outras amostras (b) (c) (d), apresentaram um nível de oxigênio entre 0,4 – 1,3 % e de níquel entre 98 – 95%.

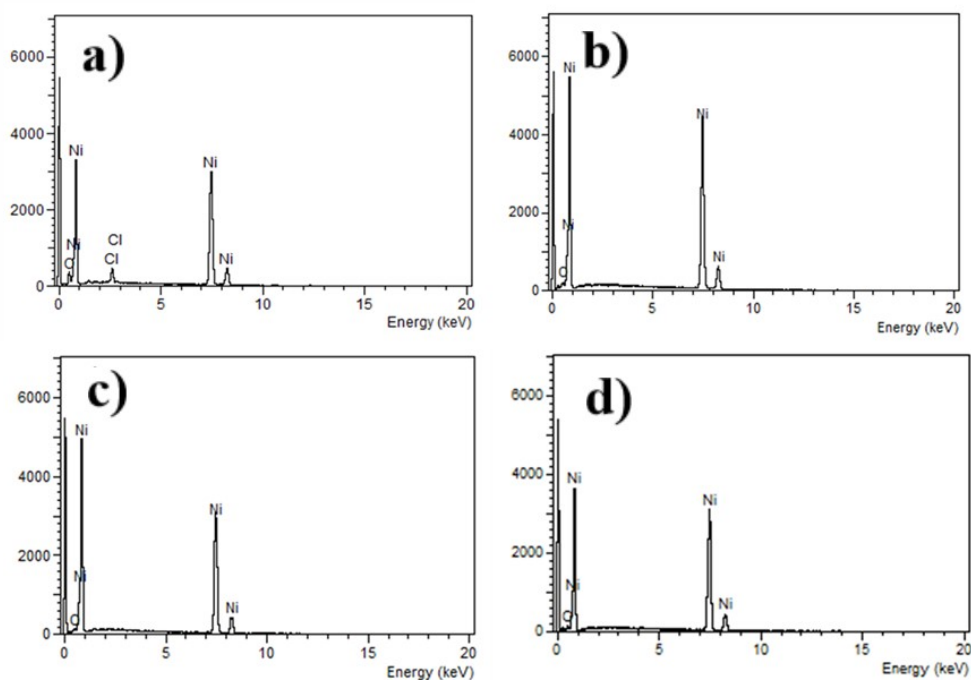


Figura 11. Análise da composição mássica dos elementos presentes na espuma de Ni com tratamento ácido/básico. Sendo (a) Tratamento com HCl, (b) Tratamento com 0,1 M HCl, (c) Tratamento com uma solução de 10% de NaOH, por 2 minutos, seguido de uma solução de 1% de H₂SO₄ por 1 minuto, (d) Tratamento com uma solução de 10% de NaOH, por 2 minutos, seguido de uma solução de 1% de H₂SO₄ por 5 minutos

O procedimento de limpeza escolhido para todos os eletrodos empregados nesta pesquisa foi o tratamento com uma solução de 10% de NaOH, por 2 minutos, seguida de uma solução de 1% de H₂SO₄, por 1 minuto, devido à maior estabilidade e eficiência de limpeza.

5.1.3 Ensaios de Eletrodeposição

Após a limpeza, o eletrodo foi submetido ao processo de eletrodeposição. A escolha das variáveis de construção do eletrodo (intervalo e velocidade de varredura, e tempo) para a realização da eletrodeposição foi baseada nos dados encontrados na literatura. A lógica de execução dos experimentos foi definida por meio do encontro de artigos na literatura que se adequavam ao assunto. Vale ressaltar que a metodologia foi encontrada em supercapacitores e que apesar de apresentarem uma aplicação diferente utilizam o mesmo material para composição do eletrodo de trabalho.

A configuração do sistema de eletrodeposição foi baseada nos trabalhos de Tsai *et al* (2014) e Chou *et al* (2006), os quais utilizavam o mesmo eletrólito na mesma concentração, 0,1 mol/L de sulfato de sódio e 0,1 mol/L de acetato de manganês, a mesma faixa de potencial na voltametria cíclica, [0,6 – 0,3] (SCE) e, tempos de eletrodeposição e velocidades de varredura diferentes. Com isto, foi possível o início dos testes de eletrodeposição e os testes de carga e descarga na bateria. A variação da faixa de potencial assim como o tempo de eletrodeposição foram baseados nos estudos de Yang *et al* (2014) e Chou *et al* (2006), os quais empregavam intervalos e tempos de eletrodeposição muito diferentes, [1,2 – 0,5] V (SCE) – [0,5 – 1 - 2] horas e [0,6 – 0,3] V (SCE) – [5 – 15 – 30] minutos, respectivamente. A variação da velocidade foi baseada também nos artigos anteriores, os quais empregaram velocidades de 200 mV/s e 250 mV/s, mais o trabalho de Wu *et al* (2005), que empregou uma velocidade de varredura de 500 mV/s.

Estes parâmetros em estudo influenciaram na deposição do óxido de manganês, Figura 12. Considerando os eletrodos E1 e E2 da Tabela 3, ambos na mesma faixa de potencial (janela reduzida) e tempo de eletrodeposição (60 minutos). Ao se empregar a velocidade de varredura baixa o recobrimento de óxidos foi mais uniforme. Houve a formação de muitas rachaduras e placas de recobrimento ao longo de toda a estrutura. Para

a velocidade de varredura alta o recobrimento foi mais acentuado, houve maior formação de rachaduras a ponto de soltar o próprio material impregnado.

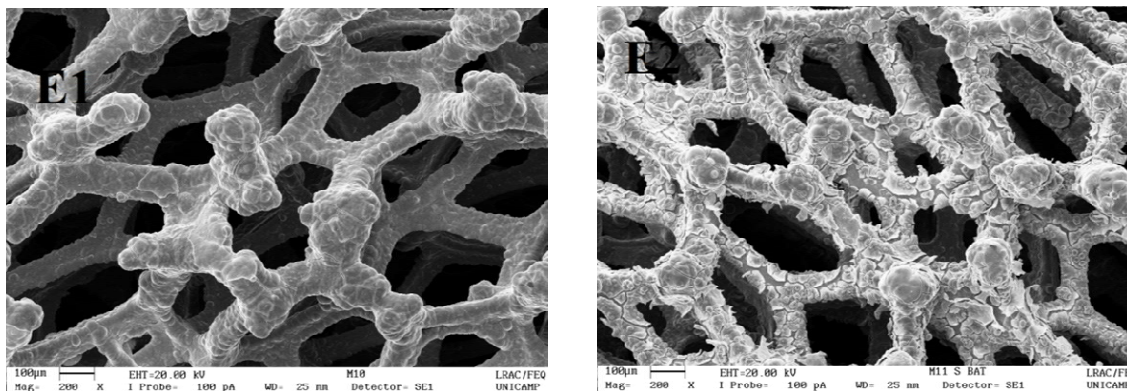


Figura 12. Característica dos eletrodos após o processo de eletrodeposição. Ambos apresentam uma janela de potencial reduzida e 60 minutos de eletrodeposição. E1 e E2, baixa e alta velocidade de varredura, respectivamente.

A escolha da velocidade de varredura implicou diretamente na morfologia do MnO_2 , o qual pode resultar em diferentes espessuras de deposição e comprimentos da nanoestrutura. Para Huang *et al* (2016), que empregou uma velocidade de varredura pequena de 25 mV/s, observou-se a formação de nanofolhas de MnO_2 com pontas afiadas cobrindo uniformemente a superfície da espuma. A espessura das nanofolhas variava entre 2-5 nm, e a estrutura obtida foi altamente porosa. Diferentemente de Chou *et al* (2006), que utilizou uma velocidade de varredura maior (250 mV/s), foi obtido uma filme nanoestruturado do MnO_2 com 20 nm de espessura e 200 nm de comprimento, com uma estrutura cristalina parecida com uma carambola.

A morfologia dos eletrodos também foi verificada após o teste de ciclagem na bateria de Li-O_2 , no qual o eletrodo foi submetido a corrente de 50 μA e uma variação de potencial de 2,2 – 4 V, estes dados se encontram na Figura 13. Os eletrodos representados já foram descritos na Tabela 3. E1 apresentou a formação de muitas rachaduras suaves e continuou apresentando muitas estruturas circulares. Pouquíssimos filamentos foram encontrados em suas estruturas, e houve a formação de uma estrutura cristalina, como mostrado pelo pontilhado, supõe-se que a mesma seja formada por sulfato de sódio, um dos componentes do banho eletrolítico. O eletrodo E2 que está nas mesmas condições de

E1, com exceção da velocidade de varredura, apresentou trincas bem mais acentuadas, estruturas circulares, regiões com mais filamentos e a formação de estrutura cristalina.

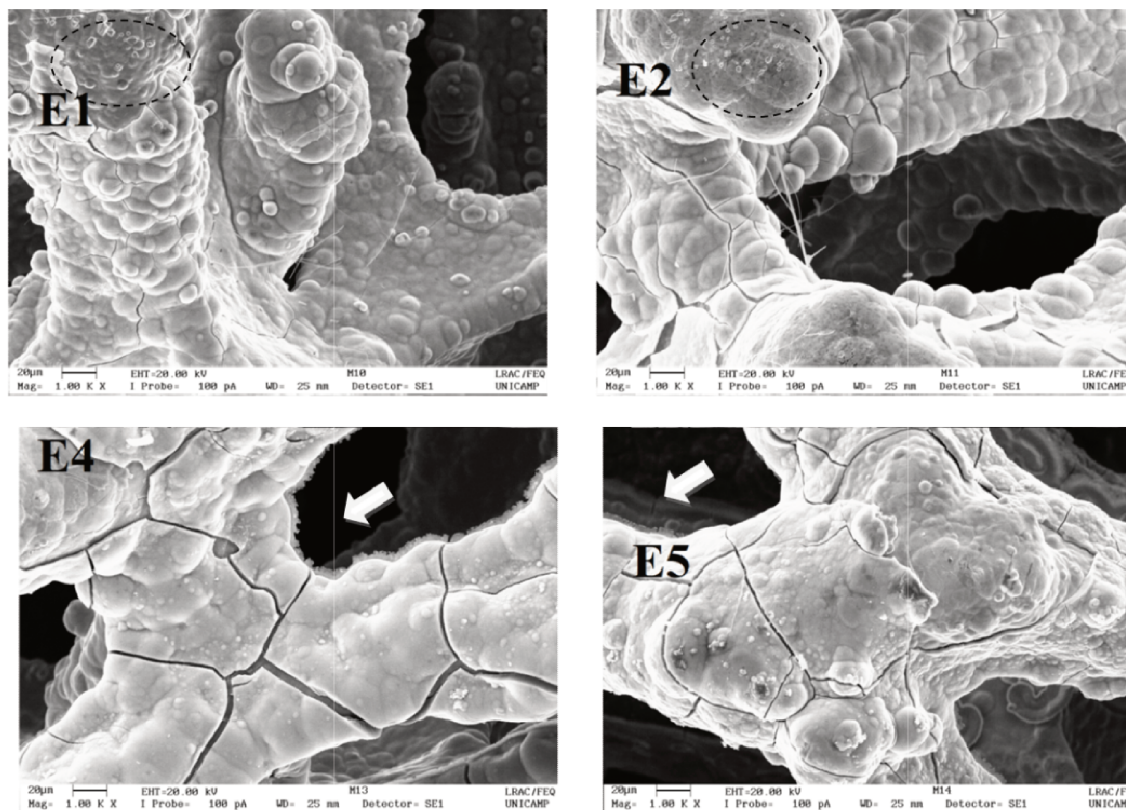


Figura 13. Características de recobrimento dos eletrodos ciclados na célula de Li-O₂. E1 e E2 se encontram em janela reduzida de potencial e em velocidade de varredura baixa e alta, respectivamente. Os eletrodos E4 e E5 se encontram em janela ampliada de potencial e em velocidades de varredura baixa e alta, respectivamente. Todos os eletrodos foram submetidos a 60 minutos de eletrodeposição.

Os eletrodos E4 e E5 apresentam as mesmas condições de formação com exceção da velocidade de varredura. De maneira geral, apresentaram uma estrutura mais homogênea do que os eletrodos E1 e E2. Houve a formação de rachaduras menos acentuadas, e de uma bainha, como apontado.

Para quantificar a presença de óxidos e manganês, algumas amostras passaram pela análise de EDS, e foi observada uma distribuição não uniforme e heterogênea de manganês ao longo da estrutura. Os eletrodos E1 e E2 representados na Figura 12, os quais

não passaram pela ciclagem na bateria, apresentaram uma variação de $\cong 40-69\%$ de manganês para o E1, e de $25-45\%$ de manganês para E2.

Já a variação mássica aproximada de manganês dos eletrodos ciclados, representados na Figura 14, se encontra na Tabela 4. As regiões que apresentaram estruturas circulares em E1 e E2 tinham uma maior concentração de Mn. As regiões de E2 que pareciam descamar apresentaram altas porcentagens de manganês. Em E4 e E5 houve a formação de uma estrutura parecida com uma batinha de tecido, a qual foi formada predominantemente pelo Ni. A formação da batinha é caracterizada pela redeposição de material após a ciclagem (WEININGER E BREITER, 1963).

Tabela 4. Percentual mássico de Mn para os eletrodos ciclados na Bateria de Li-O₂

Eletrodos	% Mn
E1	17-24
E2	17-47
E4	42-48
E5	50-63

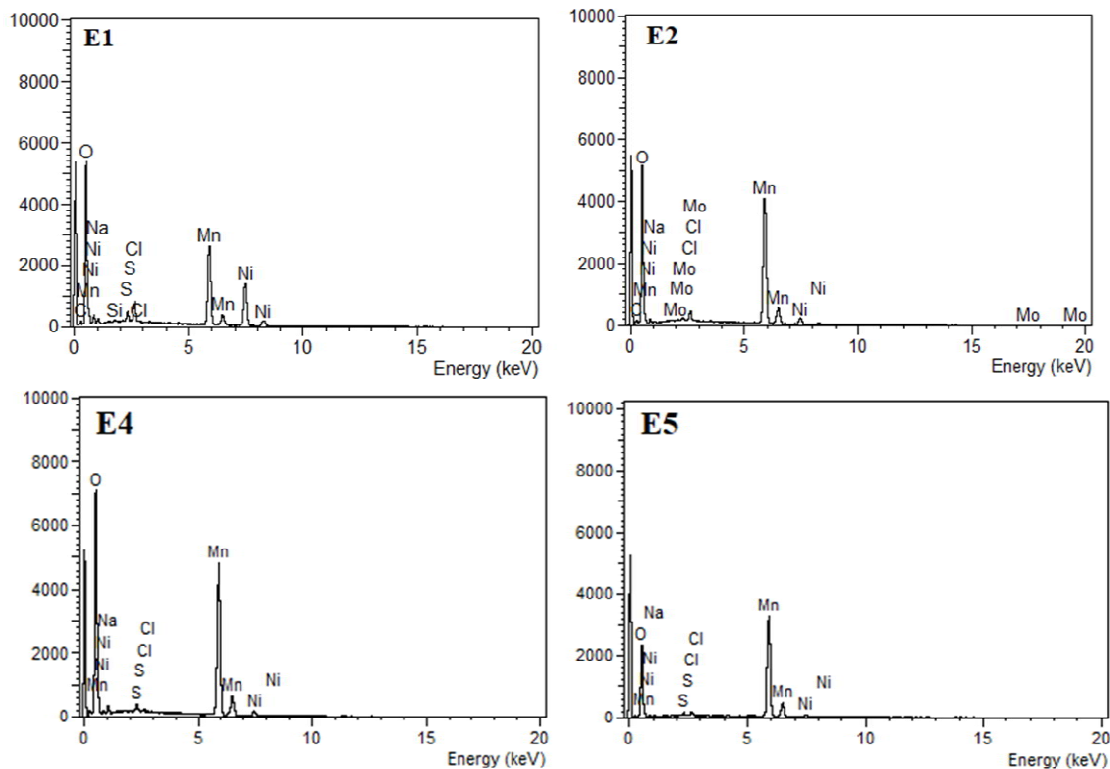


Figura 14. EDS dos eletrodos ciclados na bateria de Li-O₂. E1 e E2 se encontram em janela reduzida de potencial e em velocidade de varredura baixa e alta, respectivamente. Os eletrodos E4 e E5 se encontram em janela amplificada de potencial e em velocidades de varredura baixa e alta, respectivamente. Todos os eletrodos foram submetidos a 60 minutos de eletrodeposição.

Não foi possível um isolamento adequado dos filamentos apresentados por alguns eletrodos, pois eles eram muito finos, desta forma não foi possível a identificação de sua composição pelo EDS. Porém é provável que estes filamentos tenham sido arrastados da membrana de vidro ao se desmontar a célula ciclada.

Esta diferença na qualidade de revestimento apresentado pelos eletrodos pode ser explicada pela formação de um gradiente de concentração no banho que ocorre, pois o eletrodo de trabalho fica imóvel no banho por um período considerável de 60 minutos que contribui para a estratificação do depósito do manganês. Diferentemente de uma eletrodeposição com o disco rotativo o qual mantém a homogeneidade do banho e garante melhor transferência de massa.

Outro ponto importante de ser avaliado é a massa de catalisador (gc) depositada no eletrodo, a qual apresentou uma grande variação. O tempo de

eletrodeposição está diretamente relacionado à quantidade de massa depositada. Na Tabela 3, observa-se que E2 tem a menor massa eletrodepositada, e a eletrodeposição ocorreu a 60 minutos. Mas considerando que a mesma apresentou uma estrutura que parecia descamar, é possível que o manganês depositado tenha se soltado. E1 e E2 se encontram em intervalos de potencial de janela reduzida diferentemente dos outros eletrodos, E3-E6, e apresentaram massa menor para uma mesma velocidade de varredura e tempo de eletrodeposição. Considerando os eletrodos na janela amplificada de potencial, mesmo para um menor tempo de eletrodeposição, E6, a massa ainda foi elevada e parecida com o eletrodo E3, que foi construído a uma velocidade média de varredura e tempo de 60 minutos. Acredita-se que o aumento da janela de intervalo tenha favorecido a formação de óxidos, pois é conhecido que a potenciais acima de 1,23 V a água presente na solução do banho começa a ser decomposta gerando então oxigênio ou hidroxilas.

Após o processo de eletrodeposição também foi realizado a análise DRX para identificação do polimorfo do óxido de manganês, que ocorreu a partir da comparação dos picos cristalinos da amostra com os de materiais já conhecidos e tabelados. Para esta análise os Raios X foram gerados em um alvo de cobre com um filtro de níquel, que permite a passagem de Raios X de comprimento de onda de $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$, em uma faixa 2 Theta, 5-90°, a velocidade 0,02°/s, a corrente de 40 mA e 40 kV de voltagem. Foi observada a formação de 3 picos em três diferentes regiões e com intensidades diferentes como mostrado na Figura 15. Como resposta da verificação foi indicada a formação do polimorfo $\gamma\text{-Mn}$. O mesmo resultado encontrado por Chou *et al* (2006), literatura base desta pesquisa. O polimorfo $\gamma\text{-MnO}_2$, de acordo com a literatura, apresenta o segundo melhor desempenho catalítico da reação de ORR dos polimorfos do MnxO_y .

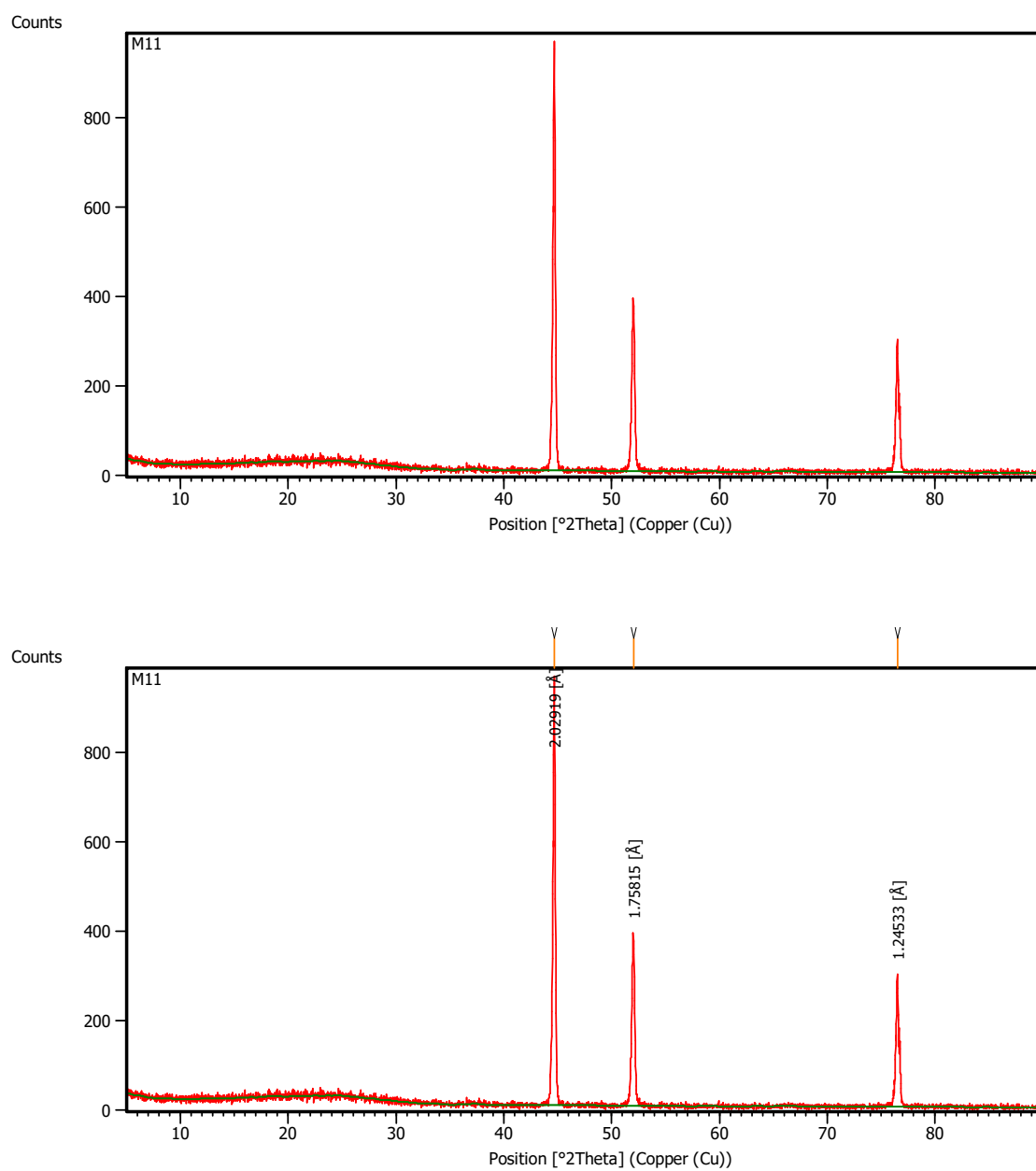


Figura 15. Identificação do Mn através do DRX

5.1.4 Teste de Ciclagem carga/descarga na célula de Li – O₂

Após a elaboração do eletrodo, o mesmo foi utilizado para montagem da célula de Li-O₂, e então o conjunto foi levado até o potenciostato onde ocorrem os testes de ciclagem, a corrente de 50 μ A sob a variação de potencial de descarga/carga de 2,2 – 4 V,

a pressão constante de O_2 de 1,5 atm e temperatura ambiente. Nos primeiros 15 segundos do teste de ciclagem foi verificado o potencial inicial da célula, OCP inicial, o qual variou de 3,2 - 3,3 V para os eletrodos construídos, E1-E6. Este valor característico para as baterias de Li-Ar encontrado na literatura é em torno de 2,8 – 3,3 V (IAMASHI *et al.*, 2014; CREMASCO, 2017).

O resultado esperado de um teste de ciclagem é a capacidade apresentada pela bateria, a qual é influenciada pelas características do eletrodo, atividade do catalisador e a formação da tripla fase reacional. Como pode ser observado na Figura 16 o eletrodo com maior capacidade é o E2, o qual apresentou a estrutura com maior número de defeitos, com o aspecto rugoso, e a menor massa eletrodepositada. Considerando a janela reduzida de potencial, a capacidade alcançada foi maior do que para a janela de potencial amplificado. E1 e E4 estão a mesma velocidade, 125 mV/s, no mesmo tempo de varredura, 60 minutos, e em diferentes intervalos de varredura, no entanto, na janela reduzida de potencial obteve-se a maior capacidade. A mesma comparação é válida para o eletrodo E2 com E5.

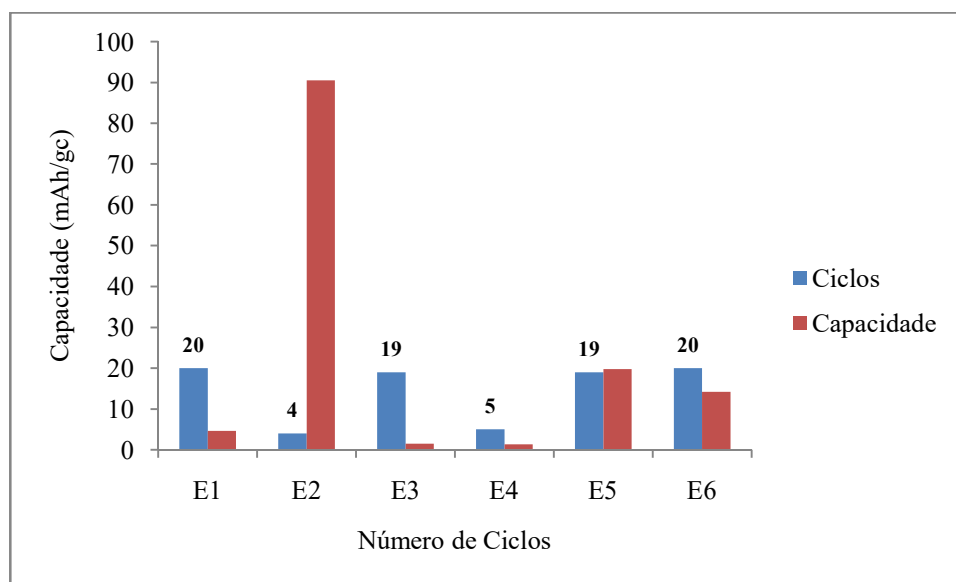


Figura 16. Representação da capacidade e número de ciclos dos eletrodos E1 – E6

Considerando somente os eletrodos da janela amplificada de potencial, E3 – E6 observa-se que a maior velocidade de varredura resultou na maior capacidade da célula. Ao

diminuir a velocidade de varredura E3, 250 mV/s, e E4, 125mV/s, a capacidade da célula foi praticamente a mesma, 1,464 e 1,305 mAh/gc respectivamente.

Em relação ao número de ciclos também apresentado pela Figura 16, nota-se que o sistema conseguiu se manter com quase todos os eletrodos de trabalhos propostos, com exceção do E2 e E4. Todos os experimentos são programados com auxílio do programa VersaStudio para realizarem 20 ciclos, e em todos os testes há uma elevada perda de capacidade do primeiro ciclo para o segundo o que influenciou diretamente no tempo de duração da bateria e no número de ciclos que ela conseguiu atingir, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Perda de capacidade (mAh/gc) da bateria de Li-O2 ao longo dos ciclos

Eletrodos	1^a Descarga	2^a Descarga	Última Descarga
E1	4.656	1.570	0.133
E2	90.496	25.794	16.071
E3	1.464	1.3520	0.149
E4	1.305	0.681	0.349
E5	19.774	3.330	0.252
E6	14.223	1.154	0.450

De maneira geral, a mudança de intervalo de varredura resultou em um aumento da massa de eletrodeposição o que prejudicou o desempenho da célula uma vez que essa massa adicional não se encontrava exposta para participar das reações superficiais. A influência da massa no sistema é representada na Equação 11. Já o bom desempenho da célula a uma velocidade de varredura maior sugere-se que seja devido à formação maior de rachaduras e estruturas circulares, as quais podem criar sítios mais ativos.

Na literatura podem ser encontrados trabalhos que também empregam o óxido de manganês como parte do eletrodo de ar, no entanto ele é encontrado em combinação com outro catalisador. Tu *et al* (2017) propôs uma estrutura única de carbono e óxido de

manganês para bateria de Li-O₂, a qual conseguiu alcançar mais de 300 ciclos a uma capacidade de 1000 mAh/g. Ishiara e Thapa (2011) propuseram um eletrodo composto por α - MnO₂, paládio e um ligante de negro de acetileno teflonizado o qual alcançou uma capacidade máxima de 545 mAh/g a 0,025 mA/cm². Nesta pesquisa a capacidade máxima alcançada foi de 233,4 mAh/g a 0,064 mA/cm².

5.2 Avaliação dos Eletrodos de Trabalho Submetidos à Agitação

5.2.1 Formação do Eletrodo - Eletrodeposição

A partir do estudo exploratório foi possível verificar a melhor configuração das variáveis de construção para a eletrodeposição dos eletrodos de trabalho. Desta forma, foram propostos novos eletrodos, ao todo foram formados 24 eletrodos cujas características de eletrodeposição se encontram na Tabela 6 e Tabela 7. Todos os eletrodos foram submetidos à eletrodeposição na menor janela de potencial, a velocidade de 500 mV/s e a 5 minutos de eletrodeposição. Estas condições foram selecionadas se baseando nas características do eletrodo E2, o qual apresentou a melhor capacidade para a célula de Li-O₂. O tempo de eletrodeposição foi alterado de 60 – 5 minutos na tentativa de depositar uma menor massa de catalisador, e assim evitar o efeito de descamação e perda de material que afetam a análise dos testes na bateria. As duas principais diferenças entre estes eletrodos são o tipo de espuma de níquel empregada, ES₁, Sigma-Aldrich, e ES₂, QiJing Trading Co, e a presença ou não de agitação do banho de eletrodeposição. É válido ressaltar que devido à quantidade de eletrodos, os mesmos foram referenciados por siglas, **E** de eletrodo, seguido pelo número de formação, e a abreviatura referente ao tipo de agitação, sendo que **s_A** é sem agitação, **p** é agitação empregando um agitador magnético e **D_r** é a agitação empregando um disco rotativo, **En^o**_{tipo de agitação}.

Tabela 6. Resumo dos eletrodos de trabalho

Eletrodo	Espuma	Método	Massa depositada [g]
E1_{SA}	ES ₁	Sem agitação	0,0024
E2_{SA}	ES ₁	Sem agitação	0,0005
E3_{SA}	ES ₁	Sem agitação	0,0002
E4_{SA}	ES ₁	Sem agitação	0,0008
E5_{SA}	ES ₁	Sem agitação	0,0005
E6_{SA}	ES ₂	Sem agitação	0,0015
E7_{SA}	ES ₂	Sem agitação	0,0013
E8_p	ES ₂	Agitador Magnético	0,002
E9_p	ES ₂	Agitador Magnético	0,0009
E10_p	ES ₂	Agitador Magnético	0,0024

Tabela 7. Resumo dos eletrodos formados empregando o disco rotativo

Eletrodo	Espuma	Método	Massa depositada [g]
E11_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0023
E12_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0024
E13_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0020
E14_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0022
E15_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0023
E16_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0021
E17_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0023
E18_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0024
E19_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0023
E20_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0017
E21_{Dr}	ES ₂	Disco Rotativo	0,0016
E22_{Dr}	ES ₁	Disco Rotativo	0,0018
E23_{Dr}	ES ₁	Disco Rotativo	0,0019
E24_{Dr}	ES ₁	Disco Rotativo	0,0019

A determinação da presença ou não da agitação surgiu da observação da variação da massa de catalisador depositada. Além disso, os resultados do ensaio exploratório foram importantes para a identificação de dois problemas principais para a construção do eletrodo de trabalho, que foram a perda de massa eletrodepositada, mostrada pelo eletrodo E2, e a variação significativa da massa de catalisador entre os eletrodos em uma mesma condição de teste. Desta forma, foram planejados novos experimentos, Tabela 6 e Tabela 7, que garantissem um eletrodo mais estável e reproduzível para aplicação na célula de Li-O₂.

A Tabela 6 mostra 7 eletrodos eletrodepositados sem agitação do banho eletrolítico, dos quais 5 são idênticos, E1_{SA} – E5_{SA}, e 2 eletrodos, E6_{SA} e E7_{SA}, foram eletrodepositados na espuma ES₂. A mudança da espuma se atribuiu a dois motivos principais: o custo e as características da ES₂, que é mais porosa. Analisando este grupo de 7 eletrodos se verifica que a massa depositada varia em uma faixa ampla de 0,2 – 2,4 mg. Apesar da grande diferença de massa depositada entre os eletrodos, por meio destes resultados foi observado que mesmo mantendo a alta velocidade de varredura, que anteriormente implicou na perda de massa de catalisador nos ensaios exploratórios, ao reduzir o tempo de eletrodeposição de 60 para 5 minutos não foi notado perda de massa dos novos eletrodos, desta forma, os eletrodos formados foram mais estáveis do que os anteriores. É possível que a diferença de massa de catalisador apresentado pelos eletrodos seja causada pela formação de um gradiente de concentração no banho de eletrodeposição que pode ter provocado uma diferença entre a composição da superfície e a composição no interior da espuma.

Desta forma, para melhorar a reprodutibilidade dos eletrodos, diminuindo a diferença entre o intervalo de massa de catalisador obtida, ao processo de eletrodeposição foi adicionada uma forma de rotação, que ocorreu por meio da utilização do agitador magnético (peixeinho). Os novos eletrodos foram representados por 3 eletrodos, E8_p – E10_p, mostrados na Tabela 6. Nota-se que a variação da massa de catalisador continuou significativa, desta forma, este tipo de agitação foi descartado.

Na agitação magnética o eletrodo de trabalho ficava em repouso e o banho era agitado pelo agitador magnético. Para melhorar a influência da agitação e diminuir a formação do gradiente de concentração na espuma de Ni, foi empregado um novo processo

de agitação, por meio do emprego de um disco rotativo. No entanto, para que o eletrodo de trabalho girasse e ainda assim não atrapalhasse os outros eletrodos, de referência e contra-eletrodo, a haste do conjunto foi diminuída e após dois testes de eletrodeposição foi acrescentada a ela uma haste de cobre, pois sem o cobre não houve eletrodeposição no eletrodo de trabalho.

Deste novo processo de agitação surgiram 13 eletrodos, Tabela 7, 10 eletrodos foram idênticos, E11_{DR} – E21_{DR}, e 3 eletrodos, E22_{DR} – E24_{DR}, foram depositados na espuma ES₁. Este grupo de eletrodos apresentou uma massa de catalisador próxima, $0,0020 \pm 0,0004$ g, o que representa uma mudança significativa em comparação com os métodos desenvolvidos anteriormente. Desta forma, a agitação por meio do disco rotativo permitiu a geração de eletrodos mais homogêneos, em uma faixa de massa eletrodepositada que varia menos em relação à abordagem anterior. O aumento da velocidade do disco rotativo gera um banho mais homogêneo. A rotação utilizada foi de 100 rpm, e na literatura geralmente são utilizadas velocidades mais elevadas (CHO *et al.*, 2017).

Como eletrodos mais homogêneos e reproduzíveis foram atingidos ao utilizar o disco rotativo, e as condições de eletrodeposição para todos os eletrodos apresentados foram as mesmas, diferenciando apenas a espuma utilizada, foram realizados dois experimentos extras de eletrodeposição com cada espuma, ES₁ e ES₂, os quais não passaram pelo teste de ciclagem, para promover um estudo da morfologia dos eletrodos de trabalho.

A Figura 17 mostra o MEV das espumas originais, ES₁ e ES₂, sem terem passado por nenhum tratamento. ES₂ representada em (a) e (b), apresentou uma estrutura lisa, sem a presença de protuberâncias circulares ou trincas. ES₁ representada em (c) e (d), apresentou uma estrutura rugosa, com muitas protuberâncias circulares.

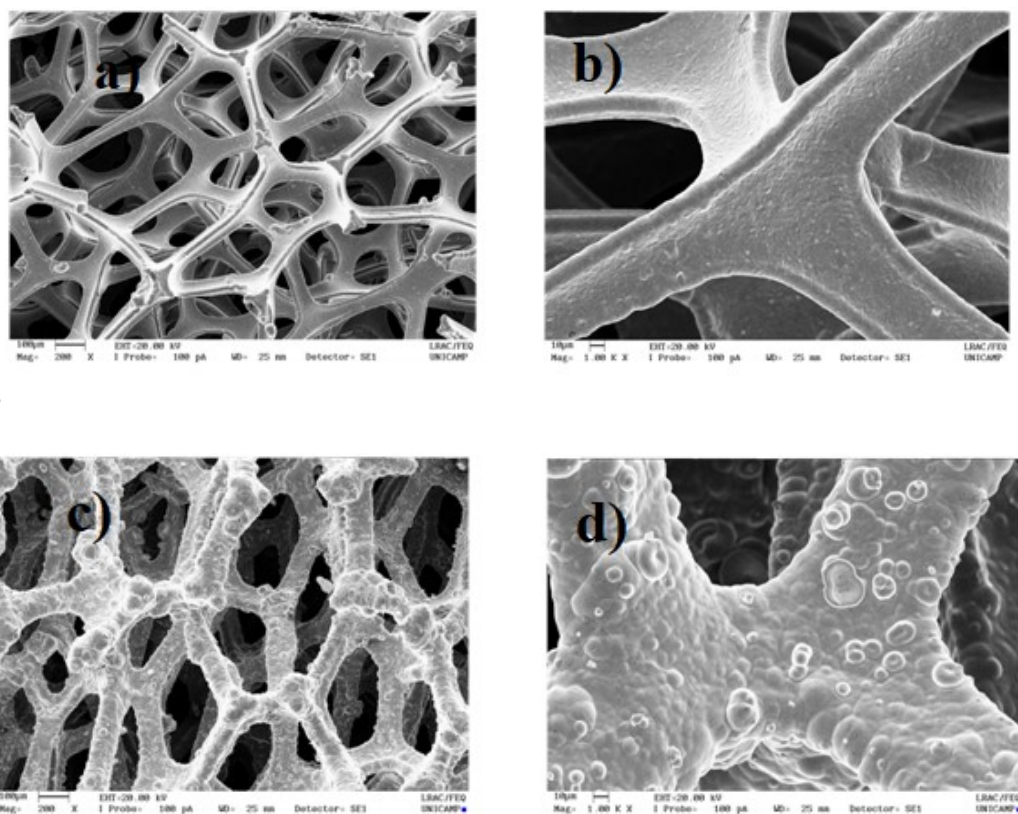


Figura 17. Espuma de Ni. (a) e (b) representam a ES₂; (c) e (d) representam a ES₁

Após a eletrodeposição dos eletrodos extras, as espumas apresentaram um aspecto mais rugoso. A Figura 18 representa o processo de eletrodeposição em (a) da ES₂ e em (b) da ES₁, observa-se que ambas as espumas apresentam muitas trincas e a formação de placas indicando o recobrimento de Mn, representado pela cor verde. A agitação permitiu eletrodos mais homogêneos, o EDS indicou a presença de aproximadamente 31% de Mn na espuma ES₁ representada em (b) e 33% de Mn na espuma ES₂ representada em (a).

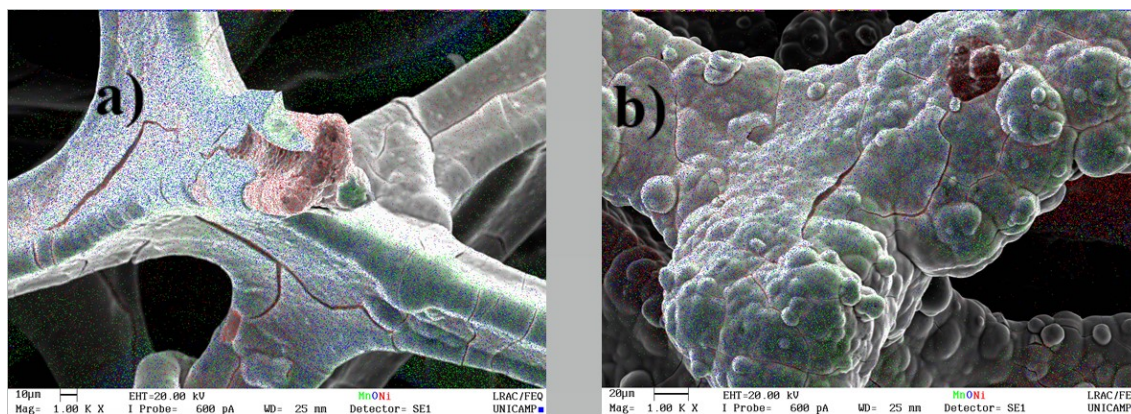


Figura 18. Representação do processo de eletrodeposição em diferentes espumas. (a) ES₂ e (b) ES₁. As cores azul, verde e vermelha representam respectivamente, o O₂, Mn e Ni

5.2.2 Teste de Ciclagem – Eletrodos após o ciclo de carga/descarga

Os eletrodos novos apresentados nas Tabelas 6 e 7, após o teste de eletrodeposição foram submetidos ao teste de carga e descarga na célula de Li-O₂ nas mesmas condições de pressão, 1,5 atm, à temperatura ambiente e na mesma faixa de potencial 2,2 (descarga) – 4 (carga) V. A única diferença no teste de ciclagem é referente a corrente aplicada, a qual variou em 20 e 50 µA. O resultado esperado de um teste de ciclagem é a capacidade, que está representada na Tabela 8 e Tabela 9.

Anterior ao teste de ciclagem as células de Li-O₂ são montadas na Glove Box. Logo após a montagem era feito um controle inicial no qual foi verificado se o potencial inicial da célula P(0) se encontrava dentro da faixa típica de potencial para células de Li-O₂, e após, na presença de O₂ esse valor era então registrado como OCP, potencial do circuito aberto.

Tabela 8. Resumo dos resultados do teste de ciclagem na bateria com eletrodo preparado sem agitação

Eletrodo	P(0) [V]	OCP [V]	Corrente [μ A]	Capacidade [mAh/gc]
E1_{SA}	ok	3,252	20	97,9
E2_{SA}	ok	3,042	20	85,5
E3_{SA}	ok	2,831	20	101,1
E4_{SA}	ok	3,275	50	77,6
E5_{SA}	ok	3,217	50	233,4
E6_{SA}	ok	3,275	50	0,287
E7_{SA}	ok	2,97	50	3,889
E8_p	-	-	-	-
E9_p	-	-	-	-
E10_p	-	-	-	-

*ok: P(0) dentro do valor característico, 2,8 – 3,3 V

Tabela 9. Resumo dos resultados do teste de ciclagem na bateria com eletrodos preparados com disco rotativo

Eletrodo	P(0) [V]	OCP [V]	Corrente [μ A]	Capacidade [mAh/gc]
E11_{Dr}	ok	3,313	50	11,860
E12_{Dr}	2,54	1,429	50	6,3484
E13_{Dr}	ok	3,328	50	0,469
E14_{Dr}	1	3,225	50	37,633
E15_{Dr}	0,9	3,154	50	30,018
E16_{Dr}	0,01	3,289	50	21,369
E17_{Dr}	ok	3,330	20	23,022
E18_{Dr}	ok	3,359	20	19,978
E19_{Dr}	Curto	-	20	-
E20_{Dr}	Curto	-	20	-
E21_{Dr}	ok	3,269	20	30,733
E22_{Dr}	ok	3,446	50	24,792
E23_{Dr}	ok	3,445	50	18,940
E24_{Dr}	ok	3,368	50	23,692

*ok: P(0) dentro do valor característico, 2,8 – 3,3 V

Os dados de capacidade dos eletrodos novos que não foram submetidos a eletrodeposição com agitação se encontram na Tabela 8. A triplicata, $E1_{SA} - E3_{SA}$, foi ciclada a corrente de $20 \mu A$, enquanto que a quadruplicata, $E4_{SA} - E7_{SA}$, foi testada a $50 \mu A$. Para os eletrodos $E6_{SA} - E21_{DR}$, a espuma utilizada foi a ES_2 que apresenta maior porosidade em relação a ES_1 . É possível observar uma grande mudança nos valores de capacidade para os eletrodos que utilizaram a ES_2 , mesmo sendo estes fabricados com o mesmo procedimento.

Como pode ser observada na Tabela 8, de maneira geral, a reprodutibilidade dos resultados de capacidade não ocorreu muito bem para estes eletrodos de trabalho. Os eletrodos $E1_{SA} - E3_{SA}$ apresentaram uma capacidade próxima, $94,8 \pm 8,2 \text{ mAh/gc}$, apesar da significativa diferença da massa de catalisador depositada, Tabela 6. Já os eletrodos $E4_{SA} - E7_{SA}$ apresentaram uma diferença muito evidente de capacidade referente a alteração das espumas empregadas, aparentemente ter aumentado o número de poros da espuma de Ni prejudicou o desempenho do sistema. Além disso, $E5_{SA}$ que está a uma corrente maior não poderia ter resultado em uma capacidade maior do os eletrodos $E1_{SA} - E3_{SA}$ que estão a uma corrente menor (XIAO *et al.*, 2010; GIRISKUMAR *et al.*, 2010).

Como os eletrodos submetidos a agitação com o auxílio de um agitador magnético (peixinho), $E8p - E10p$, apresentaram eletrodos com uma variação significativa de massa, os mesmos não foram testados na bateria.

Na Tabela 9 se encontram os dados de capacidade dos eletrodos submetidos a agitação com auxílio de um disco rotativo. Os eletrodos, $E11_{DR} - E21_{DR}$, são iguais sendo que, 5 eletrodos foram avaliados a $20 \mu A$ e os outros 6 eletrodos foram testados a $50 \mu A$. Os eletrodos $E11_{DR} - E13_{DR}$ apresentaram um OCP característico e foram testados como uma triplicata. E apesar destes eletrodos apresentarem massas parecidas, Tabela 9, eles obtiveram capacidades distintas no teste de ciclagem de bateria. O eletrodo $E12_{DR}$ não apresentou o valor de $P(0)$ característico, no entanto, como foi observado experimentalmente, o potencial pode subir ou não, após o contato com o O_2 , e como o valor do $P(0)$ estava próximo ao aceitável, o eletrodo de trabalho foi testado, no entanto o seu OCP diminuiu drasticamente o que interferiu na medida da sua capacidade.

Já os eletrodos que não atingiram o potencial característico das células de Li-O₂, E14_{Dr} – E16_{Dr}, (Tabela 9) foram testados logo após a montagem da bateria, não foi esperado o tempo de equilíbrio da célula, impedindo que o potencial da célula diminuísse ainda mais ($\cong 0$ V) e prejudicasse o estudo da ciclagem com este grupo de eletrodos. No entanto, quando o sistema entrou em contato com o O₂, o OCP aumentou consideravelmente. Ao entrar em contato com O₂ alguns eletrodos aumentaram o OCP, mas geralmente este valor é bem pequeno ($< 0,2$ V). As capacidades atingidas pelos eletrodos que apresentaram um comportamento atípico de OCP foi significativamente maior do que as capacidades dos eletrodos de OCP característico.

Os eletrodos, E17_{Dr} – E21_{Dr}, avaliados a corrente de 20 μ A, foram divididos em uma duplicata, E17_{Dr} e E18_{Dr}, a qual foi realizada exatamente da maneira descrita na metodologia, respeitando o tempo de equilíbrio do sistema, e a triplicada, E19_{Dr} – E21_{Dr}, construída para reproduzir um comportamento que fosse comparável aos eletrodos que não esperaram 4 horas de repouso, e foram ciclados diretamente após a montagem da bateria. No entanto, os eletrodos de trabalho da triplicata apresentaram curto-circuito após a montagem e desta maneira não foram utilizados. A presença de curto-circuito não foi comum nos eletrodos de trabalho que empregaram a ES₁, já utilizando a ES₂ foi mais comum a presença de sistemas com baixo OCP ou que apresentaram curto-circuito. A capacidade dos eletrodos E17_{Dr} e E18_{Dr} foram parecidas, porém apresentaram uma capacidade menor que E21_{Dr}, assim como ocorreu com os eletrodos ciclados na maior densidade de corrente no qual E14_{Dr} – E16_{Dr} $>$ E11_{Dr} – E13_{Dr}.

Ao comparar os eletrodos ciclados nas mesmas condições e empregando o mesmo tipo de espuma, exceto pela presença ou não de agitação, que seriam os eletrodos E6_{SA} e E7_{SA}, com os eletrodos E11_{Dr} – E13_{Dr}, estes apresentaram uma capacidade maior em relação a aqueles. No entanto de maneira geral, estes cinco eletrodos não apresentaram reprodutibilidade, e o seu desempenho na bateria foi ruim.

A Tabela 9 ainda apresentou três eletrodos, E22_{Dr} – E24_{Dr}, os quais foram depositados nas mesmas condições e na mesma espuma ES₁ dos eletrodos E4_{SA} e E5_{SA}, os quais apresentaram um comportamento inconsistente com o que é encontrado na literatura. No entanto, a partir dos novos resultados as capacidades dos eletrodos E1_{SA} - E3_{SA} foram maiores do que a dos eletrodos E22_{Dr} – E24_{Dr}, a menor densidade de corrente implica em

uma maior capacidade, pois os produtos de reação são formados lentamente, garantindo melhor desempenho para a bateria, assim como ocorreu entre os eletrodos ($E17_{Dr} - E18_{Dr}$) – ($E11_{Dr} - E13_{Dr}$). Além disso, ao comparar os eletrodos $E22_{Dr} - E24_{Dr}$ aos eletrodos $E11_{Dr} - E13_{Dr}$, os quais se diferenciam apenas em relação a espuma utilizada. A ES_1 implicou em um melhor resultado de capacidade do que a espuma ES_2 , e a diferença da capacidade entre as espumas pode provavelmente ser atribuída às suas características morfológicas, uma vez que a composição de ambas não apresentou diferenças significativas.

De todos os eletrodos formados com a agitação do disco rotativo, Tabela 9, quatro eletrodos se destacaram, $E11_{Dr}$, $E14_{Dr}$, $E17_{Dr}$ e $E21_{Dr}$, e apresentaram os melhores desempenhos na bateria. Os eletrodos, $E11_{Dr}$ e $E14_{Dr}$, foram ciclados a $50 \mu A$, e a diferença entre estes eletrodos foi o tempo de espera na Glove Box. A Figura 19 mostra o MEV dos eletrodos $E11_{Dr}$ em (a) e (b), e $E14_{Dr}$ em (c) e (d). O eletrodo $E11_{Dr}$ apresentou uma estrutura mais rugosa quando comparado com $E14_{Dr}$, que por sua vez apresentou rachaduras mais intensas. Aparentemente o $E14_{Dr}$ apresentou muitas regiões com o aspecto de ruptura, assim como mostrado em (d).

Ambos os eletrodos apresentaram regiões com pouquíssimos filamentos cuja composição apresentou menos de 1% de Mn, uma grande quantidade de O_2 e 26,03% de Si. Nos estudos exploratórios, não foi possível a identificação da composição do filamento, pois não foi possível o isolamento dos filamentos para realização do EDS. No entanto, nos novos testes, estes filamentos foram identificados como fibras de vidro, as quais estão presentes na membrana separadora, empregada na montagem da célula.

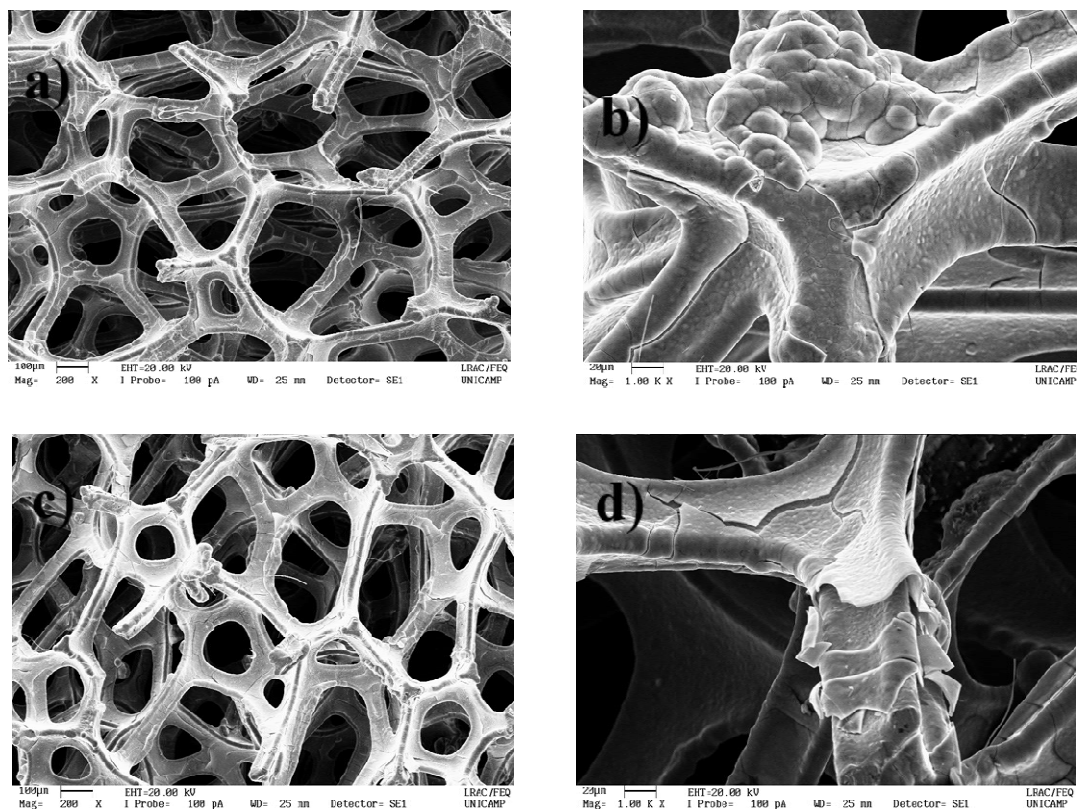


Figura 19. MEV dos eletrodos $E11_{Dr}$, representado por (a) e (b), e $E14_{Dr}$, representado por (c) e (d) após a ciclagem na bateria

Os eletrodos, $E17_{Dr}$ e $E21_{Dr}$, foram ciclados a $20 \mu A$, e a diferença entre estes eletrodos foi o tempo de espera na Glove Box, assim como ocorreu com os eletrodos anteriores. A Figura 20 mostra o MEV dos eletrodos $E17_{Dr}$ em (a) e (b), e $E21_{Dr}$ em (c) e (d). O eletrodo $E17_{Dr}$ apresentou algumas regiões com aspecto mais rugoso (b) do que $E21_{Dr}$, que apresentou um recobrimento menos evidente. A menor presença de trincas pode indicar a formação de um recobrimento com uma espessura menor.

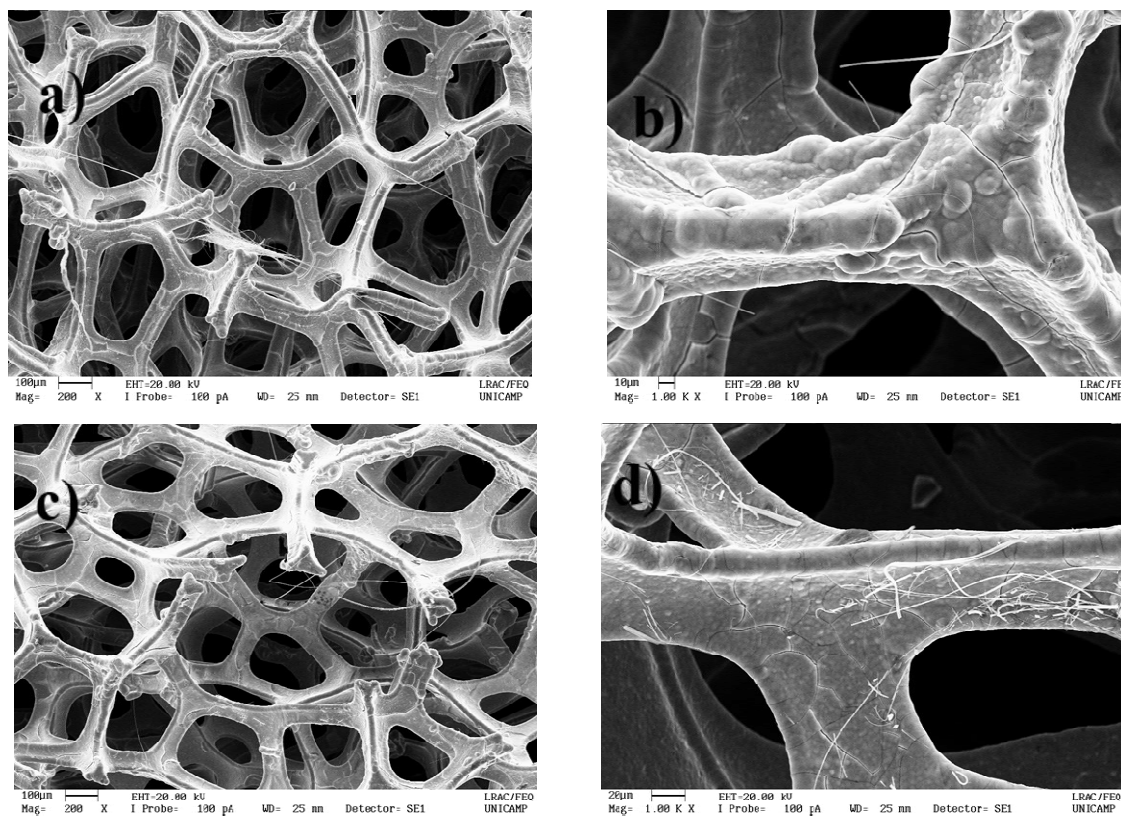


Figura 20. MEV dos eletrodos E17_{DR}, representado por (a) e (b), e E21_{DR}, representado por (c) e (d) após a ciclagem na bateria

A Figura 21 mostra o comportamento de carga e descarga do primeiro ciclo de funcionamento de cada um destes eletrodos. Observe que os eletrodos ciclados diretamente após a montagem do sistema apresentaram uma maior capacidade. Não foi encontrado até o momento nenhum artigo que tenha apresentado este mesmo comportamento. Também ainda não foi encontrado na literatura nenhum artigo que abordasse sobre o aumento do potencial inicial na presença de O_2 , desta forma, os eletrodos E14_{DR} e E21_{DR} apresentaram um comportamento incomum em relação ao que é encontrado na literatura e ao que foi apresentado nos ensaios exploratórios. Supõe-se que o aumento do OCP na presença de O_2 seja devido ao favorecimento da formação da dupla camada elétrica, a qual surge da interação entre o eletrodo e a solução do eletrólito, cuja diferença de carga em equilíbrio implica na medida do potencial padrão. Já em relação aos eletrodos E11_{DR} e E17_{DR}, eles apresentaram o comportamento esperado, no qual uma menor densidade de corrente implica em uma maior capacidade para o sistema.

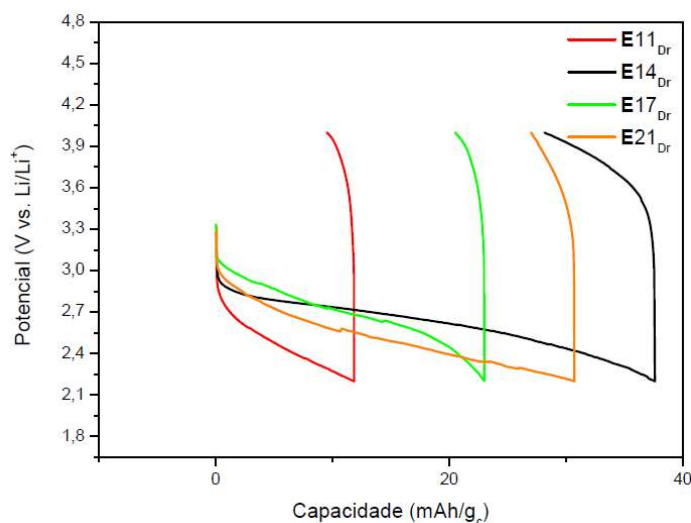


Figura 21. Comparando os eletrodos que apresentaram os melhores desempenhos na célula de Li-O₂

O principal fator que influencia esta diferença de comportamento no sistema é as características morfológicas apresentada por cada espuma de Ni. Foi apresentado que a espuma ES₁ apresenta uma estrutura mais rugosa, cheia de protuberâncias circulares enquanto que a espuma ES₂ apresenta uma estrutura mais lisa, ambas as espumas apresentaram muitos túneis que são fundamentais para passagem do O₂ e depósito de produtos da reação. Como a ES₁ apresenta um maior número de defeitos, os mesmos provocam o surgimento de mais defeitos após a eletrodeposição, formação de trincas, as quais por sua vez geram mais volumes vazios. Além disso, o aumento do número de poros não foi positivo, supõe-se que o sistema demora mais para se equilibrar, pois o eletrólito apresenta um maior caminho para percorrer. Na literatura, o aumento de poros é relacionado a perda da densidade de energia volumétrica do eletrodo por isto a escolha do substrato é tão importante (LEE et al., 2011; ZHENG et al., 2008).

Todos os eletrodos apresentaram uma elevada perda de capacidade do primeiro ciclo para o segundo, de no mínimo de 80% com exceção do eletrodo E11_{Dr}, e a maioria atingiu pelo menos 19 ciclos, como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10. Teste de ciclagem dos eletrodos que apresentaram os melhores desempenhos na célula de Li-O₂

Eletrodo	Ciclos	1ª Descarga [mAh/gc]	2ª Descarga [mAh/gc]	Última Descarga
E11 _{DR}	19	11,856	3,877	0,477
E14 _{DR}	19	37,633	7,323	0,316
E17 _{DR}	20	23,022	2,850	0,725
E21 _{DR}	19	30,733	3,438	0,729

A perda de capacidade significativa que ocorre ao longo dos ciclos de carga e descarga já foi relatada na literatura e atribuída, principalmente, a degradação sofrida pelo eletrólito orgânico (BRUCE *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2013). E apesar do DMSO ser um bom eletrólito, ele também pode se decompor em determinadas faixas de potencial, assim como foi mostrado no trabalho de Thotiyl *et al* (2013a), no qual sob potenciais acima de 3,5 V houve a formação de Li₂CO₃. Além disso, o DMSO pode reagir na presença de superóxido e do produto de reação, formando respectivamente, DMSO₂ e LiOH (KWABI *et al.*, 2014).

6 CONCLUSÃO

Foi proposta a construção de eletrodos de trabalho empregando óxido de manganês, que é um material de baixo custo, para a sua utilização como eletrodo de trabalho em sistemas de Li-O₂. Com isso, foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia para a criação dos eletrodos eletrodepositados sobre uma estrutura complexa tridimensional, como é o caso da espuma de Ni. A estabilidade da massa do eletrodo só foi possível ao ser adicionada ao processo de eletrodeposição a agitação, comprovando que a transferência de massa é um fator limitante para este tipo de estrutura.

O ensaio exploratório também foi importante identificando os principais problemas para a construção do eletrodo de trabalho que foram a perda de massa eletrodepositada e a significativa variação da massa de catalisador entre os eletrodos em uma mesma condição experimental. Questões que foram resolvidas diminuindo o tempo de eletrodeposição e melhorando a transferência de massa da eletrodeposição.

Além disso, os testes de ciclagem em dispositivos também revelaram que ao empregar a espuma ES₁ foi possível alcançar uma capacidade máxima de 233,4 mAh/gc, valor comparável as baterias tradicionais de Li-íon. No entanto, a capacidade máxima alcançada pelo sistema ao empregar a espuma ES₂ foi de \cong 38 mAh/gc.

Embora estes resultados de capacidades sejam menores do que os sistemas encontrados na literatura de Li-O₂ empregando óxido de manganês, este trabalho é importante, pois propõe a formação de eletrodos de trabalho de baixo custo e que apresentam potencial para serem utilizados nas células de Li-O₂. Na literatura, a maioria dos estudos empregando MnO₂ utiliza outros catalisadores em conjunto, ou mesmo submetem o eletrodo a tratamentos mais agressivos de temperatura e/ou pressão.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

É sugerido adicionar um tratamento térmico ao eletrodo, durante e após a eletrodeposição. Além disso, fazer um estudo utilizando ligantes e catalisadores os associando com o MnO_2 , assim como é muito utilizado na literatura. Poderiam ser testados novos eletrólitos, ou mesmo novas condições de teste de carga e descarga, mudar a temperatura e pressão. E por fim, se possível fazer o teste de ciclagem *in situ* para verificar a mudança no comportamento do sistema, e a formação do Li_2O_2 .

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, K.M.; JIANG, Z. A Polymer Electrolyte – Based rechargeable lithium/Oxygen Battery. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, No.1, 1996.

ABRAHAM, K.M.; LAIORE, C. O.; MUKERJEE, S. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium – Air Battery. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 9178 – 9186, 2010.

ADAMS, B. D.; RADTKE, C.; BLACK, R.; TRUDEAU, M. L.; ZAGHINN, K., NAZAR, L. F. Current density dependence of peroxide formation in the Li – O₂ battery and its effect on charge. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 1772 – 1778, 2013.

AURBACH, D.; McCLOSKEY, B. D., NAZAR, L. F.; BRUCE, P. G. Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries. **Nature Energy**, 2016. DOI: 10.1038/NENERGY.2016.12

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

BALASUBRANIAN, P.; MARINARO, M.; THEIL, S.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; JORISSEN, L. Au – coated carbonoelectrodes for aprotic Li – O₂ batteries with extended cycle life: The Key issue of the Li – ion source. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 156 – 162, 2015.

BARAN, R.; LOUREIRO, L. F. Veículos Elétricos: História e Perspectivas no Brasil. **Automotivo BNDES Setorial**, v. 33, p207-220, 2010.

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

BHATT, M. D.; GEANEY, H.; NOLAND, M.; O'DWYER, C. Key scientific challenges in current rechargeable non – aqueous Li – O₂ batteries: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 12093 – 12130, 2014.

BRUCE, P. G.; OGASAWARA, T.; DÉBART, A.; HOLZAPFEL, M.; NOVÁK, P. Rechargeable Li_2O_2 Electrode for Lithium Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 1390 – 1393, 2006.

CarSale. Toyota foi a marca que mais vendeu carros no mundo em 2016. Disponível em: <<http://carsale.uol.com.br/2017/01/23/toyota-foi-a-marca-que-mais-vendeu-carros-no-mundo-em-2016>> Acesso em 20/07/2017.

CHALASANI, D.; LUCHT, B. L. Reactivity of Electrolytes for Lithium-Oxygen Batteries with Li_2O_2 . **ECS Electrochemistry Letters**, v. 1 (2), p. A 38 – A 42, 2012.

CHEN, J.; CHENG, F.; SU, Y.; LIANG, J.; TAO, Z. et al. MnO_2 -Based Nanostructures as Catalyst for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 898-905, 2010.

CHEVROLET. Nova Geração Volt. Disponível em <<http://www.chevrolet.com.br/noticias/nova-geracao-volt-eua.html>> Acesso: 20 de julho de 2017.

CHO, Y. B.; MOON, S.; LEE, C., LEE, Y. One-pot electrodeposition of cobalt flower-decorated silver nanotrees for oxygen reduction reaction. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 267-274, 2017.

CHOU, S.; CHENG, F.; CHEN, J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ - MnO_2 films. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 727-734, 2006.

COLAVITE. A matriz do transporte no Brasil: uma análise comparativa para a competitividade. XII SEGET, **Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, 2015.

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

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Estudos da demanda de energia** , Nota Técnica DEA 13/14 Demanda de Energia 2050. Rio de Janeiro, 2014.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Relatório Síntese**. Ano base 2013. Rio de Janeiro.RJ. Maio de 2014.

FRANCO. ALEJANDRO A.; XUE. KAN-HAO. Carbon-Based Electrodes for Lithium Air Batteries: Scientific and Technological Challenges from a Modeling Perspective. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 2 (10), p. M3084 - M3100, 2013.

GENG, D.; DING, N.; HOR, T. S. A.; CHIEN, S. W.; WUU, D.; SUN, X.; ZONG, Y. From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities. **Advanced Energy Materials**, v. 6, p. 1502164, 2016.

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

HARDING, J. R.; LU, Y-C.; TSUKADA, Y.; SHO-HORN, Y. Evidence of catalyzed oxidation of Li_2O_2 for rechargeable Li – ar battery applications. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 14, p. 10540 – 10546, 2012.

HU, X.; HAN, X.; HU, Y.; CHEG, F.; CHEN, J. ε – MnO_2 nanostructures directly grown on Ni foam: a cathode catalyst for rechargeable Li- O_2 batteries. **Nanoscale – Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 3522-3525, 2014.

HUANG, C-M.; TSAI, Y-C.; YANG, W-D.; LEE, K-C. An Effective Electrodeposition Mode for Porous MnO_2/Ni Foam Composite for Asymmetric Supercapacitors. **Materials**, v. 9(4), p. 246, 2016.

IMANISHI, N.; LUNTZ, A. C.; BRUCE, P. (eds.). **The Lithium Air Battery: Fundamentals**, DOI 10.1007/978-1-4899-8062-5_1, © Springer Science+Business Media New York 2014.

ISHIHARA, T.; KUMAR, A. Mesoporous α -MnO₂ / Pd Air Electrode for rechargeable Lithium – Air Battery. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7016-7020, 2011.

JAGJIT, N.; BILHEUX, H.; VOISIN, S.; VEITH, G. M.; ARCHIBALD, R.; WALKER, L.; ALLU, S.; DUDNEY, N. J.; PANNALA, S. Anomalous discharge product distribution in lithium – air cathodes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, p. 8401 – 8408, 2012.

JUNG, H-G.; HANSSOUN, J.; PARK, J-B.; SUN, Y-K.; SCROSATI, B. An improved high – performance lithium – air battery. **Nature Chemistry**, v. 4, 2012. DOI: 10.1038/NCHEM.1376.

KIM, B. G.; KIM, H-J.; NAM, K. W.; JUNG, Y.; HAN, Y-K.; CHOI, J. W. Improved reversibility in lithium-oxygen battery: Understanding elementary reactions and surface charge engineering of metal alloy catalyst. **Scientific Reports – Nature**, DOI: 10.1038/srep04225, 2014.

KUO, C-H.; MOSA, I. M.; THANNEERU, S.; SHARMA, V.; ZHANG, L.; BISWAS, S.; AINDOW, M.; ALPAV, S. P.; RUSLING, J. F.; SUIB, S. L.; HE, J. CHUNG-HAO. et al. Facet-dependent catalytic activity of MnO electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. **Chemistry Communications – Royal Society of Chemistry**, v. 51, p. 5951-5954, 2015.

KWASI, D.; BATCHO, T. P.; AMANCHUKWU, C. V.; ORTIZ-VITORIANO, N.; HAMMOND, P.; THOMPSON, C. V.; SHAO-HORN, Y. Chemical Instability of Dimethyl Sulfoxide in Lithium – Air Batteries. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v.5, p. 2850 – 2856, 2014.

LAOIRE, C. O.; MUKERJEE, S.; ABRAHAM, K.M. Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications. **Journal of Physical Chemistry**, v. 113, p. 20127–20134, 2009.

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

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

LI, Y.; WANG, J.; LI, X.; GENG, D.; LI, R.; SUN, X. Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery. **Chemical Communication**, v. 47, p. 9438-9440, 2011.

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

LU, J.; LI, L.; SUN, Y-K.; WU, F.; AMINE, K. Aprotic and Aqueous Li-O₂ Batteries. **Chemical Reviews (ACS Publications)**, v. 114, p. 5611-5640, 2014.

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

LUNTZ, A.; McCLOSKEY, B. Nonaqueous Li – Air Batteries: a Status Report. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 11721 – 11750, 2014.

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

MAINAR, A. R.; COLMENARESA, L. C.; LEONETA, O.; ALCAIDEA, F.; IRUINB, J. J.; WEINBERGERC, S.; HACKERC, V.; IRUINA, E.; URDANPILLETAA, I;

BLAZQUEZ, A. Manganese Oxide Catalysts for Secondary Zinc Air Batteries: from Electrocatalytic Activity to Bifunctional Air Electrode Performance. **Electrochimica Acta**, v. 217, p. 80-91, 2016.

MD, A. R.; WANG, X.; WEN, C. High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160 (10), p. A 1759 – A 1771, 2013.

MEINI, S.; PIANA, M.; BEYER, H.; SCHWAMMLEIN, J.; GASTEIGER, H. A. Effect of Carbon Surface Area on First Discharge Capacity of Li-O₂ Cathodes and Cycle-Life Behavior in Ether-Based Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 12, p. A2135 – A2142, 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, p. 2952 – 2958, 2011.

NOVOSELOV, K. S. Two dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme. **Nature**. Doi:10.1038/nature04233, 2005.

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

REPSOL. **Matriz Energética**. Disponível em: <https://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/>. Acesso em: 04 de julho de 2017.

RORIZ, E. R. R. Reciclagem de pilhas: recuperação do manganês na forma de dióxido de manganês eletrolítico. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, ed rev – São Paulo, p. 82, 2010.

SEEG - OBSERVATÓRIO DO CLIMA. **Documento Síntese**: Análise de Emissões de GEE Brasil (1970-2014) e Suas Implicações Para Políticas Públicas e a Contribuição Brasileira Para o Acordo de Paris Setembro 2016.

SOAVI, F.; RUGGERI, I.; ARBIZZANI, C. A novel concept of Semi – solid, Li redox Flow Air (O₂) Battery: a breakthrough towards high energy and power batteries. **Electrochimica Acta**, v. 206, p. 291 – 300, 2016.

SUGANTHA, M.; RAMAKRISHNAN, P. A.; HERMANN, A. M.; WARMSINGH, C. P.; GINLEY, D. S. Nanostructured MnO₂ for Li batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 597-600, 2003.

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

TAN, P.; SHYY, W.; ZHAO, T. S.; WEI, Z. H.; AN, L. T.S. et al. Discharge product morphology versus operating temperature in non-aqueous lithium – air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 133 – 140, 2015.

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

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo, SP: EDUSP, 1998. 224p., il. ISBN 853140424X

TOYOTA. Worldwide Sales of Toyota Hybrids Surpass 9 Million Units. Disponível em: <<http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/12077091>>. Acesso em: 04 de julho de 2017.

TSAI, Y-C.; YANG, W-D.; LEE, K-C.; HUANG, C-M. An Effective Electrodeposition Mode for Porous MnO₂/Ni Foam Composite for Asymmetric Supercapacitors. **Materials – An Open Access Materials Science Journal from MDPI**, v. 9, p. 246, 2016. Doi: 10.3390/ma9040246, 2016.

TU, F.; WNAG, Q.; XIE, J.; CAO, G.; ZHANG, S.; WANG, J.; MAO, S.; ZHAO, X.; YANG, Y. Highly-efficient MnO₂/carbon array-type catalytic cathode enabling confined Li₂O₂ growth for long-life Li–O₂ batteries. **Energy Storage Materials**, v. 6, p. 164-170, 2017.

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

WANG, Z-L.; XU, D.; XU, J-J.; ZHANG, L-L.; ZHANG, X-B. Graphene Oxide Gel-Derived, Free-Standing, Hierarchically Porous Carbon for High-Capacity and High-Rate Rechargeable Li-O₂ Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 3699-3705, 2012.

WEININGER, J. L.; BREITER, M. W. Effect of Crystal Structure on the Anodic Oxidation of Nickel. **Journal of Electrochemical Society**, v. 110, 484-490.

WU, M-S. Electrochemical capacitance from manganese oxide nanowire structure synthesized by cyclic voltammetric electrodeposition. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 153102, 2005.

XIAO, J.; MEI, D.; LI, X.; WANG, D.; GRAFF, G. L.; BENNETT, W. D.; NIE, Z.; SARAF, L. V.; AKSAY, I. A.; LIU, J.; ZHANG, J-G. Et al. Hierarchically Porous Graphene as a Lithium – Air Battery Electrode. **Nano Letters (ACS Publications) - American Chemical Society**, v. 11, p. 5071-5078, 2011.

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

XIAO, W.; XIA, H.; FUH, J.; LU, L. Growth of single-crystal α -MnO₂ nanotubes prepared by a hydrothermal route and their electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 193, p. 935-938, 2009.

YANG, J.; LIAN, L.; RUAN.; XIE, F.; WEI, M. Nanostructured Porous MnO₂ on Ni Foam Substrate with a High Mass loading via a CV Electrodeposition Route for Supercapacitor Application. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 189-194, 2014.

YOUNESI, R.; HAHLIN, M.; BJÖREFORS, F.; JOHANSSON, P.; EDSTRÖM, K. Li-O₂ Battery Degradation by Lithium Peroxide (Li₂O₂): A Model Study. **Chemistry of Materials (ACS Publications)**, v. 25, p. 77 – 84, 2013.

YOUNESI, R.; VEITH, G. M.; JOHANSSON, P.; EDSTRÖM, K.; VEGGE, T. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li – metal, Li – O₂, and Li – S. **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 1905 – 1922, 2015.

ZACKRISSON, M.; FRANSSON, K.; HILDENBRAND, J.; LAMPIC, G.; O'DWYER, C. Life cycle assessment of lithium –air battery cells. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 299 – 311, 2016.

ZHANG, J-G.; WANG, D.; XIAO, J.; WILLIFORD, R. E. Ambient Operation of Li/Air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 4332 – 4337, 2010.

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

ZHAO, D.; YANG, Z.; FENG, X.; ZHANG, Y. Electrodeposited Manganese Oxide on Nickel Foam-Supported Carbon Nanotubes for Electrode of Supercapacitors. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.14 (6), p. A93-A96, 2011.

ZHENG, J. P.; LIANG, R. Y.; HENDRICKSON, M.; PLICHTA.; E. J. Theoretical Energy Density of Li – Air Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155 (6), p. A432 – A437, 2008.

ZHU, D.; ZHANG, L.; SONG, M.; WANG, X.; MEI, J.; LAU, L. W. M.; CHEN, Y. Solvent autoxidation, electrolyte decomposition, and performance deterioration of the aprotic Li-O₂ battery. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, p. 2865 – 2870, 2013.